Über Azaisologe hochacider Kohlenwasserstoffe

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Klaus Roth
aus Berlin

1973

Über Azaisologe hochacider Kohlenwasserstoffe

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Klaus Roth
aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Gutachter : Professor Dr.D.Rewicki
Professor Dr.G.Manecke

Tag der mündlichen Prüfung : 20.12.1973
Tag der Promotion : 20.12.1973

Druck: Der Präsident der Freien Universität Berlin – Zentrale Universitätsdruckerei V aA 4, 1 Berlin 41

Inhaltsübersicht

		Seite
1.	Einleitung	5
2.	Aufgabenstellung	11
3.	Allgemeiner Teil	12
3.1.	Definition und Messung von pK-Werten	12
3.2	Theoretische Abschätzung von pK-Werten	19
3.3.	Berechnung von Solvatationsenergien	23
4.	Spezieller Teil	33
4.1.	Synthese von Azafluorenen	33
4.2.	Imin-Enamin-Tautomerie von Azafluorenen	38
4.3.	Umsetzung von 4-Azafluoren mit Formamidiniumsalzen	52
4.4.	Umsetzung von 4-Azafluoren mit Biphenylen-substituierten Vinylbromiden	65
4.5	Weitere Synthesen	78
4.5.1.	Wawzonek-Kondensation	78
4.5.2.	Synthese über Pentin-1,5-diole	80
4.5.3.	Umsetzung mit Ameisensäureäthylester	83
4.5.4.	Synthese von Azaisologen des Fluoradens	84
4.5.5.	Darstellung der N-Oxide Azaisologer hochacider Kohlenwasserstoffe	87
4.5.6.	Synthese weiterer heteroisologer hochacider Kohlenwasserstoffe	93
4.5.7.	Freie Radikale aus Azaisolgen hochacider Kohlenwasserstoffe	99
5.	Eigenschaften der dargestellten Verbindungen	103
5.1.	Anionspektren	103
5.2.	Bestimmung der pK-Werte	105

6.	Experimenteller Teil	111
6.1.	Umsetzungen mit Formamidiniumsalzen	112
6.2.	Darstellung und Umsetzung mit Bromvinylogen	118
6.3.	Methylierungen von Azafluorenen	123
6.4.	Umsetzungen mit 4-Azafluorenon	126
6.5.	Derivate des 4-Azafluoren-N-oxids	133
6.6.	Darstellung von Radikalen	136
6.7.	Weitere Synthesen	137
6.8.	Messungen	139
7.	Zusammenfassung	142
8.	Literaturverzeichnis	148

1. Einleitung

Innerhalb des periodischen Systems der Elemente nimmt bekanntlich die Acidität der Element-Wasserstoff-Verbindungen von links nach rechts, die Basizität dagegen von rechts nach links zu. Der Kohlenstoff besitzt als Element der 4. Hauptgruppe eine Mittelstellung: Seine Verbindungen mit Wasserstoff zeigen aufgrund der relativ geringen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff sowohl saure als auch basische Eigenschaften. Die Säure-Base-Eigenschaften von C-H-Bindungen äußern sich in der Tendenz der Bindungen, unter Abspaltung von Protonen oder Hydrid-Ionen an Reaktionen teilzunehmen. Diese Tendenz hängt sehr empfindlich von der Struktur der Verbindung ab; daher gibt die Untersuchung der Säure-Base-Eigenschaften von C-H-Bindungen in organischen Molekülen wichtige Hinweise auf den elektronischen Aufbau der Verbindungen.

Aus dem zuletzt genannten Grunde haben sich verschiedene Arbeitsgruppen in den letzten Jahrzehnten intensiv der Untersuchung der CH-Acidität gewidmet [1]. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß die CH-Acidität außer vom Hybridisierungsgrad [2, 3]

Acetylen	pK = 25
Äthylen	pK = 36
Benzol	pK = 37
Äthan	pK = 42

sehr stark von den am Kohlenstoff gebundenen Substituenten abhängt. Hierbei können induktive, mesomere und sterische Einflüße eine Rolle spielen, obwohl eine genaue Differenzierung zwischen diesen Größen im Einzelfall nicht immer möglich ist. Die stärkste acidifizierende Wirkung zeigt

die Cyangruppe: Einige Cyankohlenwasserstoffe übertreffen die Acidität der Mineralsäuren beträchtlich. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die auf Wasser bezogenen pK-Werte von cyansubstituierten CH-aciden Verbindungen, die einen Bereich von fast 40 Einheiten umfassen.

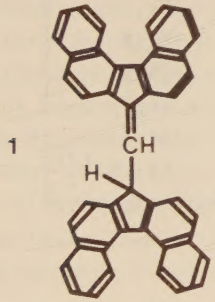
Tabelle 1. pK-Werte von Cyan-substituierten Kohlenwasserstoffen

Substanz	pK-Wert	Lit.
Pentacyancyclopentadien	-11	4)
Tetracyancyclopentadien	-9	4)
Tetracyanpropen	-8.0	5)
1,2,4-Tricyancyclopentadien	-6,1	4)
Cyanoform	-5,1	5)
Hexacyanheptatrien	-3,2	5)
Dicyanessigsäuremethylester	-2,8	5, 6)
1,2-Dicyancyclopentadien	1,11	4)
Cyanwasserstoff	9,5	6)
Cyancyclopentadien	9,8	4)
Malondinitril	11,2	6, 7)
9-Cyanfluoren	11,4	8)
2-Cyanfluoren	19	9)
Methylcyanid	25	10)

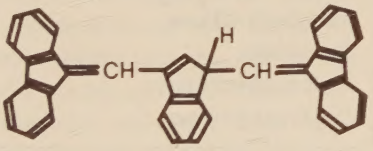
Eine Steigerung der Acidität tritt insbesondere dann ein, wenn die konjugierte Base gegenüber der Neutralsäure mesomeriestabilisiert ist. Dies erfordert nicht notwendigerweise - wie im Falle der Cyan-substituierten CH-Säuren - Substituenten mit -M-Effekt am anionischen Zentrum. Prototyp für eine andere Klasse von CH-Säuren ist das Cyclopentadien, dessen konjugierte Base entsprechend der Hückel-Regel aromatischen Charakter und damit einen besonders energiearmen Grundzustand besitzt. Systeme dieses Typs sind vor allem von theoretischem Interesse, da sowohl ihre Anregungsenergien als auch ihre Acidität mit Hilfe quanten-

mechanischer Näherungsverfahren berechnet werden können. Sie gestatten durch einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment eine Überprüfung der den Näherungsverfahren zugrundeliegenden Modelle.

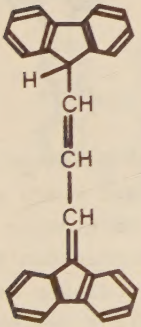
Diesen Gesichtspunkt haben R. Kuhn und Mitarbeiter bei der Untersuchung der von Ihnen synthetisierten sogenannten hochaciden Kohlenwasserstoffe (z.B. 1 - 4) in den



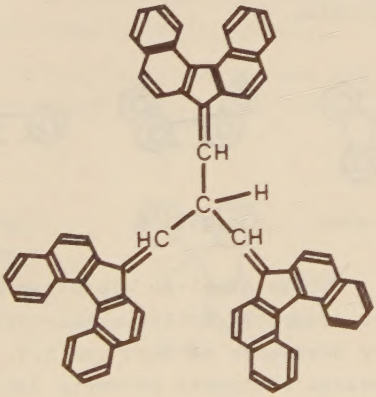
1



2



3



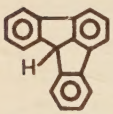
4

Vordergrund gestellt. Durch geeignete Verknüpfung mehrerer Cyclopentadien-Systeme - benzoanellierte Abkömmlinge wie Inden und Fluoren eingeschlossen - über Alkenbrücken erhielten sie allein aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaute CH-Säuren, deren Acidität diejenige des Cyclopentadien erheblich übertrifft (Tabelle 2).

Tabelle 2. pK-Werte hochacider Kohlenwasserstoffe [11]

Kohlenwasserstoff	pK-Wert
(c,g BiphC=CH-)$_3$CH	5,9
(c,g BiphC=CH-)$_2$CH$_2$	8,2
(BiphC=CH-)$_3$CH	9,4
c,g BiphC=CH-CH$_2$-CH=CBiph	9,8
c,g BiphCH-CH=CBiph	11,2
(BiphC=CH-)$_2$CH$_2$	11,8
PhenC=CH-CPhen	13,7
Fluoraden	14,0
BiphC=CH-CHBiph	14,4
Cyclopentadien	14-15 [12]

Abkürzungen:



Fluoraden

(c,g)Biph

Biph

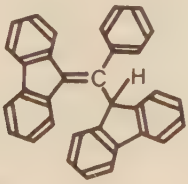
Phen

KUHNs Arbeiten gipfelten in der Synthese des bisher acidesten Kohlenwasserstoffs 4 mit einem auf Wasser bezogenen pK-Wert* von 5,9. Die Bestimmung der auf Wasser bezogenen pK-Werte dieser hochaciden Kohlenwasserstoffe ist jedoch - wie im Rahmen dieser Arbeit im einzelnen noch dargestellt wird - nicht unproblematisch. Infolge des hydrophoben Charakters der Kohlenwasserstoffe ist nämlich eine direkte Messung der pK-Werte weder in Wasser noch in verwandten protonischen Lösungsmitteln möglich. Für die Konstruktion einer p_wK-Skala der Kohlen-

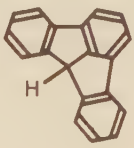
*Der auf Wasser bezogene pK-Wert wird im folgenden stets als p_wK-Wert bezeichnet.

wasserstoffe sind Aciditätsvergleiche mit einer Standardsäure bekannten p_wK-Wertes in nichtwäßrigen Lösungsmitteln erforderlich, wobei vorausgesetzt werden muß, daß sich die ergebenden Aciditätsdifferenzen auf das Medium "Wasser" übertragen lassen. Diese Voraussetzung ist jedoch bei den üblicherweise verwendeten Standardsäuren (NH-acide Verbindungen vom Diphenylamin-Typ, cyansubstituierte CH-Säuren wie Malodinitril) wegen der erheblichen strukturellen Unterschiede zu den Kohlenwasserstoffen nicht zuverlässig erfüllt. Da diese prinzipielle Schwierigkeit nicht ausgeräumt werden kann, gewinnt eine p_wK-Skala der Kohlenwasserstoffe nur in dem Maß an Relevanz, wie ihre Bestätigung auf der Basis möglichst zahlreicher Standardsäuren gelingt. Dies mit Hilfe einer neuen Substanzklasse - den Azaisologen hochacider Kohlenwasserstoffe - zu versuchen, ist einer der Ausgangspunkte für die vorliegende Arbeit gewesen.

Azaisologe der hochaciden Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Azaisologe der Kohlenwasserstoffe 5 und 6 besitzen nicht



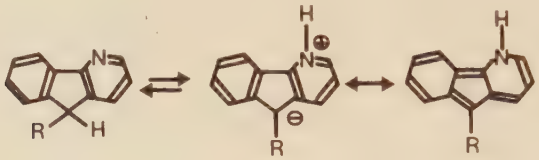
5



6

nur die im Hinblick auf die voranstehend skizzierte Problematik wichtige Eigenschaft weitgehender struktureller Ähnlichkeit mit hochaciden Kohlenwasserstoffen - sie lassen vielmehr noch weitere interessante Eigenschaften erwarten, deren Studium einen zweiten Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung darstellte. So erhaltene Azaisologe hochacider Kohlenwasserstoffe besitzen sowohl ein acides als

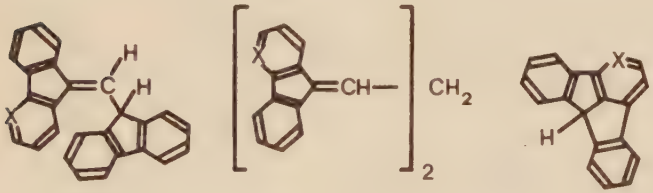
auch ein basisches Zentrum. Die intramolekulare Neutralisation sollte zu zwitterionischen, mit den entsprechenden



Carbanionen und Azulenabkömmlingen isoelektronischen Produkten führen, deren spektroskopische Eigenschaften und chemisches Verhalten von besonderem Interesse sind. Auch die aus den Anionen der Azaisologen durch Oxidation zugänglichen Radikale - von denen einzelne Vertreter besondere Stabilität erwarten ließen - verdienen eine eingehende Untersuchung: Bekanntlich ist beim KOELSCHschen Radikal und ähnlich gebauten Radikalen eine Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht eindeutig möglich, was einer Bestimmung der Spindichteverteilung in diesen Molekülen Grenzen setzt. Die Kopplungskonstanten der eingebauten Stickstoffatome sind jedoch wegen ihres Kernspins I=1 relativ leicht zu identifizieren und stellen somit spinspezifische "Meßsonden" dar, über die die Elektronenverteilung des halbbesetzten Molekülorbitals gemessen werden kann.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Untersuchung von Azaisologen (X=N) der hochaciden Kohlenwasserstoffe (X=CH) des Typs 7 - 9:



7 8 9

Im einzelnen sollten hierbei vor allem folgende Aufgaben gelöst werden:

(1) Es sollten Synthesewege für die Azaisologen ausgehend von Azafluorenen entwickelt werden.

(2) Die thermodynamischen Aciditäten der Azaisologen sowie die längstwelligen Absorptionsmaxima der entsprechenden Carbanionen sollte bestimmt und mit den Ergebnissen quantenmechanischer MO-Rechnungen verglichen werden.

(3) Die Frage des intra- oder intermolekularen Verlaufs des Protonenübergangs von dem sauren Zentrum (CH-Gruppe) auf das basische Zentrum (=N-Gruppe) sollte untersucht werden.

(4) Aus den Carbanionen der Azaisologen sollten die entsprechenden Radikale durch Oxidation erzeugt und EPR-spektroskopisch untersucht werden.

3. Allgemeiner Teil

3.1. Definition und Messung von pK-Werten

Für eine Brönstedt-Säure RH gilt allgemein:

$$RH \rightleftharpoons R^{\ominus} + H^{\oplus} \qquad (1)$$

$$K = \frac{a_R \cdot a_{H^+}}{a_{RH}} = \frac{[R^{\ominus}][H^{\oplus}]}{[RH]} \cdot \frac{f_R \cdot f_{H^+}}{f_{RH}} \qquad (2)$$

gleichgültig ob sich das Gleichgewicht in der Gasphase oder in kondensierter Phase einstellt. Soll die Gleichgewichtskonstante K in Gleichung (2) als Maß für die "innere" Acidität einer Verbindung - d.h. für die allein durch die räumliche und elektronische Struktur des einzelnen Moleküls bedingte Tendenz zur Abgabe von Protonen - dienen, so muß die Wechselwirkung der an dem Gleichgewicht beteiligten Spezies mit dritten Molekülen (Lösungsmittel) und untereinander verhindert werden. Dies ist praktisch nur in der Gasphase annähernd realisierbar, in der sich die Gleichgewichtskonstante von Reaktion (1) - es liegt praktisch nur undissoziierte Säure vor - nicht bestimmen läßt.

Seit einigen Jahren kann man jedoch mit Hilfe der Ionen-Cyclotron-Resonanz [13] Gleichgewichte des Typs (3) in der

$$R_1^{\ominus} + R_2H \rightleftharpoons R_1H + R_2^{\ominus} \qquad (3)$$

Gasphase untersuchen [14] und daraus auf die relativen Aciditäten von Säuren in der Gasphase schließen.

Es ist neuerdings [15] sogar gelungen, mit Hilfe einer speziellen Pulstechnik Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen des Typs (3) zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Messungen [16] zeigen in eindrucksvoller Weise, in welch starkem Maße die Gleichgewichtskonstanten K durch Solvatationseffekte beeinflußt werden: Es ergeben sich sich in der Gasphase gänzlich andere Aciditätsabstufungen als in Lösung, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt:

Acidität:	in der Gasphase	in Lösung (p_wK) [2]
Toluol	▲	35
Cyclopropen		39
Wasser		15,7
Benzol	pK_{abs}	37
Wasserstoff		
Ammoniak		34
Äthylen	▼	36,5

Sieht man von der nur in begrenztem Umfang anwendbaren Ionen-Cyclotron-Resonanzspektroskopie zur Ermittlung von relativen Gasphasenaciditäten ab, so ist man bei der Untersuchung von Struktur-Aciditäts-Beziehungen auf die in Lösung ermittelten Aciditätskonstanten als experimentelle Basis angewiesen. In diesem Zusammenhang sind die folgenden wesentlichen Fragen zu klären:

(1) Unter welchen Voraussetzungen sind die in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelten Aciditätskonstanten miteinander vergleichbar?

(2) Inwieweit spiegeln die sich ergebenden Abstufungen die Unterschiede in den inneren Aciditäten tatsächlich wieder?

Zur Beantwortung der Frage (1) ist es zweckmäßig, von der Betrachtung der Dissoziation einer Säure AH in

wäßrigem Medium auszugehen. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten K' der Reaktion

$$AH + H_2O \overset{K'}{\rightleftharpoons} A^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

wird der pK-Wert der Säure AH wie folgt definiert:

$$p_wK = -\log K' \cdot a_{H_2O} = -\log a_{H_3O^{\oplus}} + \log \frac{a_{AH}}{a_{A^{\ominus}}}$$

$$= pH + \log \frac{[AH]}{[A^{\ominus}]} + \log \frac{f_{AH}}{f_{A^{\ominus}}}$$

Für den Bereich verdünnter Lösungen ($f_i = 1$) vereinfacht sich diese Gleichung zur bekannten Henderson-Gleichung

$$pK = pH + \log \frac{[AH]}{[A^{\ominus}]}$$

die die Bestimmung von pK-Werten durch pH-Messungen bei bekanntem Verhältnis $[AH]/[A^{\ominus}]$ oder durch Ermittlung des Verhältnisses $[AH]/[A^{\ominus}]$ bei bekanntem pH-Wert (Indikatormethode) beschreibt.

Bereits beim Übergang von verdünnten zu konzentrierten wäßrigen Lösungen versagen die auf der Henderson-Gleichung beruhenden Methoden zur pK-Wert-Bestimmung, weil (a) der pH-Wert unter diesen Bedingungen nicht mehr eindeutig definiert und meßbar ist, (b) die Aktivitätskoeffizienten $f_i \neq 1$ werden und (c) die Wasserkonzentration (H_2O) nicht mehr als Konstante angesehen werden kann.

Die Indikatormethode eröffnet nun - da die Wasserkonzentration (H_2O) in vielen Fällen als Variable nicht berücksichtigt zu werden braucht - in der folgenden Weise die Bestimmung von p_wK-Werten in konzentrierten wäßrigen Lösungen: Mit Hilfe von Säuren AH, deren p_wK-Wert bekannt ist, werden in dem vorgegebenen Medium die Verhältnisse $[AH]/[A^{\ominus}]$

bestimmt, für welche gilt:

$$p_wK = - \log a_{H_3O^\oplus} \frac{f_{A^\ominus}}{f_{AH}} + \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

Mit ihrer Hilfe läßt sich der Ausdruck

$$\log a_{H_3O^\oplus} \frac{f_{A^\ominus}}{f_{AH}} \equiv H_-$$

berechnen, der auch als H_--Wert bezeichnet wird und der (ähnlich wie der pH-Wert in wäßriger Lösung) das verwendete System hinsichtlich seines Vermögens, auf Säuren AH dissoziierend zu wirken, charakterisiert. Ist der H_--Wert des Mediums bekannt, so läßt sich mit Hilfe obiger Gleichung nach Bestimmung des Verhältnisses $[AH]/[A^\ominus]$ der p_wK-Wert einer Säure A'H berechnen, der in verdünnter wäßriger Lösung möglicherweise nicht zugänglich ist (H_--Methode [17]).

Allerdings geht in den bei dieser Methode verwendeten H_--Wert das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten $f_{A^\ominus}/f_{AH}$ der Indikatorsäure mit ein, so daß nur dann korrekte Ergebnisse erzielt werden können, wenn die Beziehung

$$\frac{f_{A_1^\ominus}}{f_{A_1H}} = \frac{f_{A_2^\ominus}}{f_{A_2H}}$$

erfüllt ist.

Ähnliche Überlegungen ließen sich natürlich hinsichtlich der Dissoziation von Säuren in anderen Lösungsmitteln anstellen. Das Ergebnis solcher Messungen in verdünnten und konzentrierten Lösungen wäre - bei bekanntem Ionenprodukt des Lösungsmittels - eine auf den p_sK-Wert dieses Lösungsmittels bezogene p_sK-Skala der untersuchten Säuren. Formal vergleichbar werden so erhaltene p_sK-Skalen immer dann miteinander, wenn die p_sK-Werte willkürlich zu wählender Standardverbindungen in den verschiedenen Lösungs-

mittelsystemen bestimmt worden sind. Jedoch ist eine Übereinstimmung der in dieser Weise auf ein Standardlösungsmittel (z.B. auf Wasser) bezogenen, aber in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelten pK-Werte von vornherein nicht zu erwarten: In die Definitionsgleichung gehen - wie oben erwähnt - im Falle sehr verdünnter Lösungen die Aktivitätskoeffizienten f_i der beteiligten Spezies ein, die willkürlich für jedes Lösungsmittel unabhängig voneinander gleich 1 gesetzt werden. Wegen der spezifischen Wechselwirkung zwischen verschiedenen Lösungsmitteln und einem gegebenen Substrat ist jedoch unmittelbar einsichtig, daß die Aktivitätskoeffizienten f_i der beteiligten Spezies sich beim Übergang von einem Lösungsmittel zu einem anderen in spezifischer Weise ändern und daß diesen Änderungen nicht einfach durch einen konstanten Faktor Rechnung getragen werden kann. Für konzentrierte Lösungen gilt dies noch in stärkerem Maße. Einzig im Fall strukturell sehr ähnlicher Säuren, bei denen von einer jeweils gleichartigen Wechselwirkung Substrat-Lösungsmittel ausgegangen werden kann, sind vergleichbare Ergebnisse im Sinne der oben gestellten Frage (1) zu erwarten.

Die Antwort auf die Frage (2) schließt sich unmittelbar an die voranstehenden Überlegungen an. Nur in einer Reihe strukturell sehr ähnlicher Säuren AH mit jeweils gleichartig zueinander abgestufter Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel ist eine vom Lösungsmittel weitgehend unbeeinflußte relative Abstufung der p_sK-Werte zu erwarten, die dann zugleich die Abstufungen der inneren Acidität widerspiegelt. Ausnahmen hiervon könnte man lediglich vermuten, wenn die Wechselwirkungen der verschiedenen Substrate mit dem Lösungsmittel auf ein vernachlässigbares Maß (z.B. durch Verwendung gesättigter Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel) herabgemindert würden. Durch solche Lösungsmittel wird jedoch andererseits die Wechselwirkung zwischen den an der einer Protonenübertragungsreaktion beteiligten ionischen Spezies außerordentlich verstärkt (Bildung von Ionenpaaren) und der nur

scheinbar erzielte Vorteil wieder aufgehoben.

Als Fazit dieser Überlegungen muß festgehalten werden, daß die Untersuchung von Struktur-Aciditäts-Beziehungen notwendigerweise auf Gruppen strukturell verwandter Substanzen beschränkt sein müssen. Ein kritisches und nicht eindeutig zu lösendes Problem ist hierbei, innerhalb welchen Rahmens Substanzen als noch ausreichend nahe miteinander verwandt angesehen werden können. Letztlich ist man zum gegenwärtigen Zeitpunkt hierbei auf ein empirisches Kriterium angewiesen: Je größer die Zahl unterschiedlicher Lösungsmittelsysteme ist, in denen sich eine übereinstimmende relative Aciditätsskala der betrachteten Säuren AH ergibt, um so wahrscheinlicher wird es sein, daß die Bedingung struktureller Ähnlichkeit für diese Säuren AH erfüllt ist.

Hinsichtlich der praktischen Bestimmung von p_wK-Werten sehr schwacher NH-, OH- und CH-Säuren ist noch folgendes anzumerken: In der Regel dissoziieren diese Säuren in den üblichen Lösungsmitteln mit bekannten Eigendissoziationskonstanten nicht, ihre p_sK-Werte sind folglich in diesen Lösungsmitteln nicht bestimmbar. Eine merkliche Dissoziation ist allein in hochbasischen Lösungsmittelsystemen zu erreichen, in denen die Aufstellung auf das Lösungsmittel bezogener p_sK-Skalen nicht möglich ist. Die Messung der p_wK-Werte solcher extrem schwachen Säuren läuft praktisch in jedem Fall auf einen relativen Aciditätsvergleich zunächst der schwachen Säuren untereinander durch Messung von Gleichgewichten des Typs (4) oder (5) hinaus, an die

$$RH + B^{\ominus} \rightleftharpoons R^{\ominus} + BH \qquad (4)$$

$$R_1H + R_2^{\ominus} \rightleftharpoons R_1^{\ominus} + R_2H \qquad (5)$$

sich auf irgendeiner Stufe ein Vergleich mit einer strukturell ähnlichen Säure mit bekanntem p_wK-Wert anschließt.

Dieses Verfahren kann durch eine Erweiterung des Anwendungsbereiches der H_--Technik auf unterschiedliche Lösungsmittelsysteme rationalisiert werden: Mit Hilfe von Indikatorsäuren mit bekanntem p_wK-Wert werden die Lösungsmittelsysteme durch H_--Werte charakterisiert und anschließend über Messungen des Verhältnisses $[AH]/[A^{\ominus}]$ die p_wK-Werte von Säuren AH ermittelt.

Für Aciditätsmessungen an Kohlenwasserstoffen sind H_--Skalen in dipolar-aprotischen Lösungsmittel - insbesonders DMSO [18] und DMSO-haltige Mischmedien - von Interesse, da nur in diesen Systemen die Neutralsäuren bei Basenzugabe meßbar dissoziieren.

Im Falle von DMSO/H_2O [9] und DMSO/Äthanol [19] wurde die Übereinstimmung der H_--Skalen, die auf substituierten Fluorenen oder Indikatoren des Anilin-Typs basieren, überprüft.

Größere Abweichungen treten nur bei Verwendung von 4-Nitroanilin als Indikatorsäure in DMSO/H_2O auf [20], die durch die stark lösungsmittelabhängige Acidität des 4-Nitroanilins in hochbasischen Medien bedingt ist [21].

3.2 Theoretische Abschätzung von pK-Werten

Die absoluten Aciditäten kann man über einen Kreisprozeß aus thermodynamischen Daten berechnen. Es gilt [22]:

$HR \longrightarrow H^{\cdot} + R^{\cdot}$		D = Dissoziationsenergie
$H^{\cdot} \longrightarrow H^{(+)} + e^{(-)}$		I = Ionisationspotential
$R^{\cdot} + e^{(-)} \longrightarrow R^{(-)}$		-E = Elektronenaffinität
$HR \longrightarrow H^{(+)} + R^{(-)}$	$\Delta H = D + I - E$	

Das Ionisationspotential des Wasserstoffs ist bei allen Protonsäuren konstant; eine Berechnung von D_e und E ist jedoch in den meisten Fällen nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit der Abschätzung basiert auf der Van't Hoffschen Gleichung:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_{ABS} = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p \, dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} \, dT$$

Unter der Voraussetzung, daß sich die letzten beiden Terme gegenseitig weitgehend kompensieren bzw. ihre Summe in erster Näherung konstant ist [23], gilt

$$\Delta G_g \cong \Delta H_0 + \text{const}$$

Die Gesamtreaktionsenthalpie der Reaktion ist gleich der Differenz der totalen Bindungsenergien E_b von End- und Ausgangsprodukten.

$$\Delta H_0 = E_b(H^+) + E_b(R^-) - E_b(RH)$$

Während $E_b(H^+)$ konstant ist, lassen sich $E_b(R^-)$ und $E_b(RH)$ mit Hilfe von All-Valence-MO-Verfahren [34] berechnen.

Diese Rechnungsverfahren sind aber bisher im wesentlichen auf kleinere Moleküle beschränkt [25, 26]. Bei größeren Molekülen ist eine quantenmechanische Behandlung im Rahmen üblicher Rechenzeiten nur unter drastischen Vereinfachungen möglich. Gut bewährt hat sich in diesem Zusammenhang das Hückelsche MO-Verfahren [27], das - in Anbetracht des geringen Rechenaufwandes - oftmals überraschend gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten zeigt.

Zerlegt man die Gesamtbindungsenergie in σ- und π-Terme, so erhält man aus der vorausstehenden Beziehung

$$\Delta H_0 = \left[E_{\sigma b}(R^-) - E_{\sigma b}(RH)\right] + \left[E_{\pi b}(R^-) - E_{\pi b}(RH)\right]$$

Die σ-Bindungsenergien lassen sich im Rahmen der einfachen HMO-Theorie nicht berechnen; man kann jedoch in erster Näherung die Differenz $\Delta E_{\sigma b}$ als konstant ansehen, wenn der Vergleich mit experimentellen Daten nur innerhalb einer Substanzklasse erfolgt. Dann ergibt sich

$$\Delta H_0 = \left[E_{\pi b}(R^-) - E_{\pi b}(RH)\right] + \text{const.}$$

und somit insgesamt

$$pK_{abs} = a \cdot \left[\Delta E_{\pi b}\right] + b$$

Das Hückelsche MO-Verfahren liefert die Energiedifferenz $\Delta E_{\pi b}$ der π-Elektronenenergien der Neutralsäure und der Anionbase aus der Berechnung der jeweiligen Gesamt-π-elektronenenergien der beiden Spezies, und zwar in Einheiten des Resonanzintegrals β. Die Auftragung dieser Größe gegen experimentell ermittelte pK-Werte - in erster Näherung als zu den pK_{abs}-Werten proportionale Größen angesehen - sollte demnach eine Gerade ergeben. Abb. 1 zeigt diesen Zusammenhang am Beispiel einiger acider Kohlenwasserstoffe.

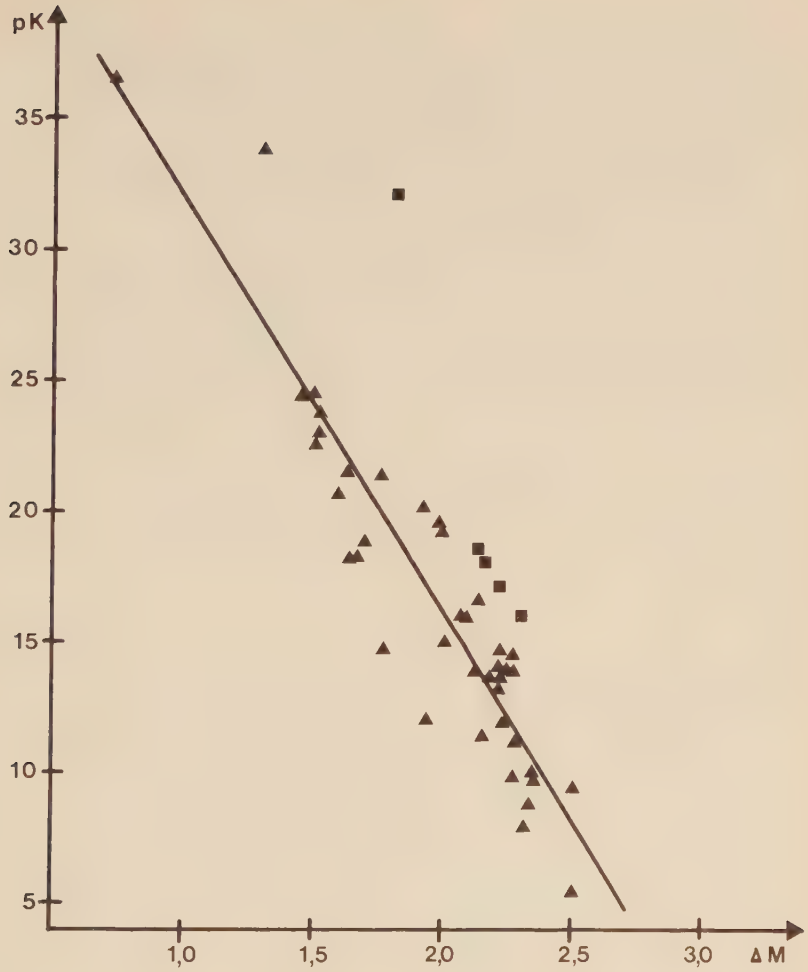


Abbildung 1. pK-Werte von Kohlenwasserstoffen mit mesomeriestabilisierten Carbanionen als Funktion des nach HÜCKEL berechneten Gewinns an π-Elektronenenergie $\Delta E_{\pi b}$ [28].

Es zeigt sich, daß durch Berücksichtigung des σ- und π-Elektronengewinns im Rahmen einer SCF-PPP-LCAO-MO-Näherung [29] eine Verbesserung der Korrelation eintritt. Vor kurzem berechnete HERNDON [30] mit der Perturbational-MO-Methode [31] den π-Elektronenenergiegewinn bei der Dissoziation hochacider Kohlenwasserstoffe und erhielt mit den gemessenen pK-Werten eine hervorragende Korrelation. Dieses Ergebnis überrascht, da bei dieser Methode das Eigenwertproblem nicht exakt gelöst wird, so daß im Zuge dieser groben Näherung möglicherweise eine Fehlerkompensation eingetreten ist.

3.3. Berechnung von Solvatationsenergien

In Lösung muß bei der Dissoziation einer Säure RH die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel berücksichtigt werden.

$$RH \rightleftharpoons R^{\ominus} + H^{\oplus}$$

$$H^{\oplus} + Solv \rightleftharpoons (H^{\oplus})_{Solv}$$

$$R^{\ominus} + Solv \rightleftharpoons (R^{\ominus})_{Solv}$$

$$RH + Solv \rightleftharpoons (RH)_{Solv}$$

$$pK_S = pK_{ABS} + pK_{Solv}^{(H^+)} + pK_{Solv}^{(R^-)} - pK_{Solv}^{(RH)} \qquad (6)$$

$$pK_S = \frac{1}{2{,}30RT}\left(\Delta G_{ABS} + \Delta G_{Solv}\right)$$

Es stellt sich nun die Frage, ob ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der Theorie und den gemessenen pK-Werten nur zufällig zu einer brauchbaren Korrelation führt, da die durch MO-Rechnungen erhaltenen $\Delta E_{\pi b}$-Werte als relatives Maß für die pK_{abs}-Werte nur eine Annäherung für einen Term in Gleichung (6) darstellen. Eine Messung oder Berechnung der die Solvatation einschließender thermodynamischen Größen ist nur in sehr einfachen Fällen wie den Halogenwasserstoffsäuren (Tab. 3) möglich.

	HF	HBr	HCl	HJ
Gasphasendissoziation				
D	135	103	88	71
E	82	87	82	76
Δ H	367	331	321	311
TΔS	7	7	7	7
Δ G	360	324	314	304
Hydratationsterme				
$\Delta H(HX)$	- 12	- 4	- 5	- 6
$\Delta H(H^+ + X^-)$	-382	-349	-341	-330
$T\Delta S^o(HX)$	7	5	6	6
$T\Delta S^o(H^+ + X^-)$	- 20	- 16	- 15	- 14
Dissoziation in H_2O				
ΔH	- 3	- 14	- 15	- 14
TΔS	- 6	- 4	- 3	- 1
ΔG	3	- 10	- 12	- 13
pK (berechnet)	2	- 7	- 9	- 10
pK (beobachtet)	3	- 7	- 9	- 10

Tabelle 3. Thermodynamische Größen des Dissoziation der Halogenwasserstoffe in der Gasphase und in Wasser [27].
Alle Größen beziehen sich auf den Prozeß $HX \longrightarrow H^+ + X^-$.
Die Energieangaben erfolgen in kcal Mol^{-1}.

Man erkennt eindeutig, daß die Solvatationsenergien in Wasser gegenüber den Reaktionsgrößen bei der Gasphasendissoziation keineswegs vernachlässigt werden können, sondern von gleicher Größenordnung sind. Gleichung (6) kann vereinfacht werden, wenn man berücksichtigt, daß in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel $G_{solv}(R^-) \gg G_{solv}(RH)$ und die Solvatationsenergie des Protons für alle Protonensäuren gleich groß ist. Man erhält:

$$p_sK = pK_{ABS} + \frac{\Delta G^{R^-}_{SOLV}}{R\,T} + \text{const.}$$

$$p_sK = a(\Delta G_{ABS} + \Delta G^{R^-}_{SOLV}) + b \qquad (7)$$

Bisher [32] wurde bei der Untersuchung von Struktur-Aciditäts-Beziehungen der von der Anionensolvatationsenergie abhängige Term in der Regel vernachlässigt oder als für die untersuchten Säuren konstant angesehen und in die Konstante b einbezogen. Gestützt wird diese Annahme durch den experimentellen Befund, daß die relativen Elektronenaffinitäten aromatischer Kohlenwasserstoffe in der Gasphase und in THF-Lösungen streng proportional zueinander sind [33] sowie durch Leitfähigkeitsmessungen von Salzen wie Alkalitetraphenylboranaten [34], die eine spezifische Anionensolvatation ausschließen. Andererseits ergeben CNDO/2 [35] und andere Rechnungen im Falle Cyclohexan, Cyclopentan, Cyclobutan und Cyclopropan eine Aciditätsabstufung, die der experimentell beobachteten genau widerspricht [26]. Dieser Gegensatz kann nur durch die verschiedenen Solvatationsenergien erklärt werden, die eine Umkehrung der Acidität zur Folge haben.

Somit stellt sich die Frage, wie man den von der Anionensolvatationsenergie bestimmten Term in Gleichung (7) rechnerisch ermitteln kann. Direkte SCF-MO-Rechnungen wie CNDO/2 sind bisher nur an einatomigen Ionen durchgeführt worden [36]. Auch die Theorien der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Lösungsmitteln, wie sie zur Berechnung der Solvatochromie organischer Farbstoffe herangezogen werden [37], können auf die hier interessierenden Anionen nicht angewandt werden, da hierzu u.a. die Dipolmomente der Ionen bekannt sein müßten.

Einfachster Ansatzpunkt der Berechnung von Solvatationsenergien ist das BORN-Modell [38], das von dem einfachen elektrostatischen Bild einer Kugelladung in einem homogenen Medium der Dielektrizitätskonstante D ausgeht.

Die Solvatationsenergie ergibt sich dann als Differenz der potentiellen Energien der geladenen Teilchen im Vakuum und im betrachteten Medium. Es gilt:

$$-\Delta E_{SOLV} = \frac{Q_i^2}{2r_i}\left(1 - \frac{1}{D}\right)$$

Q_i = Ladung; r_i = Radius der Kugelladung

Bei Molekülen kann man den Ansatz erweitern, in dem man das Ion als Summe von Kugelladungen betrachtet [37].

$$-\Delta E_{SOLV} = \left(1 - \frac{1}{D}\right)\sum_i \frac{Q_i^2}{2r_i}$$

Dieser Ansatz wurde von mehreren Autoren modifiziert, wobei Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ladungszentren berücksichtigt wurden [40, 41].

$$-\Delta E_S = \sum_i \sum_j \frac{Q_i Q_j}{2r_{ij}}\left(1 - \frac{1}{D}\right)$$

$$-\Delta E_S = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{D}\right)\left[\sum_i Q_i^2 (ii|jj) + 2\sum_{i<j} Q_i Q_j (ii|jj)\right]$$

wobei $$(ii|jj) = \int \phi_i^*(1)\phi_i(1)\frac{e^2}{r_{ij}}\phi_j(2)\phi_j(2)$$

Im Falle von Ionen mit delokalisierten π-Elektronensystemen kann man die Ladungsdichte an den einzelnen Zentren durch die Quadrate der LCAO-Koeffizienten annähern und somit relativ leicht Solvatationsenergien abschätzen. Auf dieser Basis haben DAUDEL und Mitarbeiter [42] die Korrelation zwischen den pK-Werten verschiedener N-Basen vom Pyridin-Typ mit SCF-MO-Rechnungen nach dem PPP-Verfahren erheblich verbessern können. Da die Korrelation zwischen den pK-Werten hochacider Kohlenwasserstoffe und den Berechnungen im Rahmen der Hückel-Theorie - im Vergleich

zu anderen experimentellen Daten - wenig signifikant sind, kann man annehmen, daß nichtelektronische Effekte die pK-Werte in kondensierten Phasen stark beeinflußen. Um zu prüfen, inwieweit Solvatationseffekte auf der Grundlage des BORN-Modells berücksichtigt werden können, wurden die Solvatationsenergien mehrerer Anionen berechnet. Die Nettoladungen der π-Zentren wurden über die Hückelkoeffizienten berechnet; als Radius wurde in die BORNsche Gleichung ein Wert von 1,7 Å eingesetzt, der der halben Dicke eines π-Systems entspricht [43]. Auf dieser Grundlage erhält man folgende Ergebnisse:

Nr.	Verbindung	pK	ΔE	$\Delta E_{\sigma+\pi}$	ΔE_{solv}	$E_{\pi}+E_{solv}$	$E_{\sigma+\pi}+\Delta E_{solv}$
1	Biph$C\underline{H}_2$	22,5	351	261	29,5	380,7	290,7
2	a,i-Biph$C\underline{H}_2$	18,6	362	275	22,5	384,5	297,2
3	BiphC=CH-CHP-$\underline{H}$	18,0	359	273	21,7	381,2	294,9
4	Biph$C\underline{H}$-CH=CHP	16	366	282	21,7	387,7	303,8
5	c,g-Biph$C\underline{H}_2$	17,9	361	273	22,9	384,2	295,8
6	Fluoraden	14,0	371	283	20,8	391,4	304,1
7	PhenC=CH-$C\underline{H}$Phen	13,7	371	288	17,7	388,5	306,2
8	BiphC=CH-$C\underline{H}$Biph	14,3	373	289	17,8	390,5	307,1
9	PhenC=CH-$C\underline{H}$Biph	14,0	372	290	21,7	393,5	311,0
10	Phen$C\underline{H}$-CH=CBiph	13,6	371	290	21,7	393,0	311,4
11	BiphC=CH-CH=CH-$C\underline{H}$Biph	12,2	368	289	18,6	387,0	308,1
12	BiphC=CH-R=CH-$C\underline{H}$Biph	10,0	373	296	20,7	393,6	317,1
13	$(BiphC=CH-)_3C\underline{H}$	9,4	375	300	17,9	393,2	317,6
14	c,gBiph$C\underline{H}$-CH=CBiph	9,1	386	304	16,6	403,1	320,7
15	c,gBiph$C\underline{H}$-CH=CH-CH=CBiph	8,2	383	303	18,3	401,6	321,5
	Korrelationskoeffizient		0,933	0,981		0,875	0,966

Tabelle 4. Auf der Basis der BORNschen Gleichung berechnete Solvatationsenergien ΔE_{solv} von Carbanionen (in kcal Mol^{-1}) und ihr Einfluß auf die Energiebilanz des Dissoziationsprozesses. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Die Änderung der Korrelationskoeffizienten zeigt, daß bei Berücksichtigung der berechneten Solvatationsenergien in jedem Fall eine Verschlechterung der Signifikanz eintritt.

Die Grenzen der Anwendung der BORNschen Gleichung in ihren verschiedenen erweiterten Formen liegen in der Annahme begründet, daß man das freie Ion aus dem Vakuum in ein Kontinuum der Dielektrizitätskonstante D überführt und den entsprechenden Gewinn an potentieller Energie berechnet. Die eigentliche Solvatation, d.h. die Ordnung der Lösungsmittelmoleküle in der näheren Umgebung des Ions, wird in diesem Ansatz gerade nicht berücksichtigt. Diesen Nachteil umgehen SIMON [44] und BATES [45], in dem sie die Solvatationsenergien in Einzelterme zerlegen, die nur bei kleinen Ionen einzeln berechnet werden können, wobei insbesonderes der Einfluß der primären Solvenshülle entscheidend ist [46]. Da alle pK-Wert-Bestimmungen für hochacide Kohlenwasserstoffe in dipolar aprotischen Medien durchgeführt werden, muß zunächst geklärt werden, welche dieser Terme von besonderem Einfluß sind. Nach PARKER [47] nimmt bei Lösungen delokalisierter Ionen in diesen Lösungsmitteln die Dispersionswechselwirkung eine zentrale Stellung ein [48]. Sie wird z.B. dafür verantwortlich gemacht, daß Pikrinsäure in DMSO die Acidität von HBr übertrifft, während sich in Wasser die Verhältnisse umkehren.

Für die Dispersionswechselwirkung gilt [49, 50]

$$E_{disp} = - \frac{3\, J J' \alpha \alpha'}{2\,(J+J')\, a^6}$$

J bzw. J' = Ionisationspotential des Ions bzw. des Lösungsmittels

α bzw. α' = Polarisierbarkeit

a = Abstand zwischen Ion und Solvensmolekül

Zunächst kann vorausgesetzt werden, daß das Ionisationspotential J' des betrachteten Anions das Ionisationspotential des Lösungsmittels weit übertrifft. Es gilt dann:

$$E_{disp} = -\frac{3}{2} J \frac{\alpha \alpha'}{a^6}$$

Das Ionisationspotential [51] und die Polarisierbarkeit [52] von DMSO sind bekannt und der Abstand zwischen Ion und Solvensmolekül kann zu etwa 3-4 Å abgeschätzt werden [53]. Die Polarisierbarkeit kann nur bei hochsymmetrischen Systemen direkt berechnet werden [54]; sie setzt sich jedoch additiv aus Inkrementen [55] zusammen, die für eine aromatische Verbindung der Summenformel C_nH_m wie folgt bestimmt werden kann:

$$\alpha = (12{,}9 \cdot n + 4{,}3 \cdot m) \cdot 10^{-25} \ [cm^3]$$

Dieses Verfahren wurde auf die Carbanionen übertragen, wobei zu beachten ist, daß die π-Polarisierbarkeit bei Polymethinen höher ist als die der Polyene oder Acene gleicher Elektronenanzahl [56]. Bei Anionen verstärkt sich - wegen ihrer Überschußladung - dieser Effekt noch beträchtlich, eine Korrektur wird jedoch nicht vorgenommen, da der geschätzte Abstand zwischen Anion und Solvensmolekül in 6. Potenz eingeht und somit die Ungenauigkeit der Dispersionswechselwirkung weit stärker beeinflußt. Nach Einsetzen aller Zahlenwerte ergibt sich für die Dispersionswechselwirkung eines Anions $C_nH_m^-$:

$$E_{disp} = 5{,}94 \cdot 10^{-2} (12{,}9 \cdot n + 4{,}3 \cdot m) \ [kcal/Mol]$$

Nr.*	ΔE_{disp}	$\Delta E_{\pi}+\Delta E_{disp}+\Delta E_{solv}$	$\Delta E_{\pi+\sigma}+\Delta E_{disp}+\Delta E_{solv}$
1	23,1	397	314
2	36,5	411	334
3	34,6	406	330
4	34,6	413	338
5	36,5	411	332
6	32,7	415	337
7	54,8	428	361
8	47,0	425	354
9	51,0	430	363
10	51,0	430	362
11	51,0	424	359
12	65,3	441	382
13	74,9	447	392
14	73,9	456	395
15	77,9	458	399
Korr. Koeff. **		0,940	0,953

* Die Nummerierung entspricht der Tabelle 4

** Korrelationskoeffizient für die Beziehung pK=f(ΔE).

Tabelle 5. Dispersionswechselwirkung und Gesamtenergiebilanz für die Dissoziation $RH \longrightarrow (H^{(+)})_{solv} + (R^{(-)})_{solv}$ in DMSO. Erläuterungen s. Text.

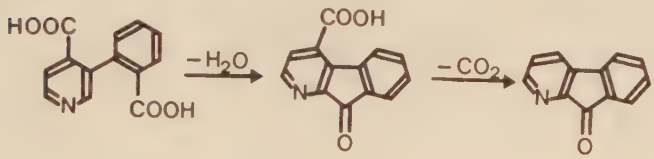
Aus dem Vergleich der Korrelationskoeffizienten in den Tabellen 4 und 5 folgt, daß die Korrelation $pK = f(\Delta E_{\pi})$ bei zusätzlicher Berücksichtigung der Solvatationswechselwirkung nach BORN und der Dispersionswechselwirkung verbessert, die Korrelation $pK = f(\Delta E_{\sigma+\pi})$ durch die rechnerische Berücksichtigung der Solvatationswechselwirkung aber verschlechtert wird. Insgesamt bringt die Berücksichtigung der

Solvatationswechselwirkung in der angegebenen Weise keine durchgreifende Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Ob durch die Berücksichtigung weiterer Solvatationsterme hier ein Wandel herbeigeführt werden kann, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

4. Spezieller Teil

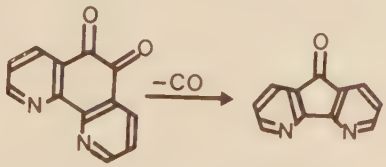
4.1. Synthese von Azafluorenen

Unsubstuierte Azafluorene - die Ausgangssubstanzen für die geplanten Synthesen sind literaturbekannt [57-60]. Sie werden in der Regel durch Cyclisierung und Decarboxylierung entsprechender Pyridincarbonsäuren dargestellt [59], z.B.:



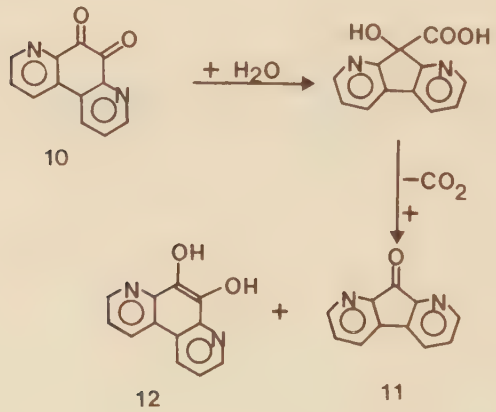
Auf diesem Wege sind die Monoazafluorene jedoch nur in so geringen Ausbeuten zugänglich, daß experimentelles Arbeiten in größerem Umfang mit ihnen bisher nicht möglich war. Eine Ausnahme stellt das 4-Azafluoren dar, welches bei der Aufarbeitung bestimmter Teerfraktionen anfällt und kommerziell erhältlich ist [60]. 4-Azafluoren wird daher im Rahmen der vorliegenden Untersuchung als Vertreter der Monoazafluorene eingesetzt.

Die Darstellung von Diazafluorenen erfolgt durch Umlagerung entsprechender Phenanthrolinchinone in alkalischen Medien, z.B.:



Der zunächst angegebene Mechanismus einer einfachen Decarbonylierungsreaktion [61] wurde inzwischen in Frage gestellt.

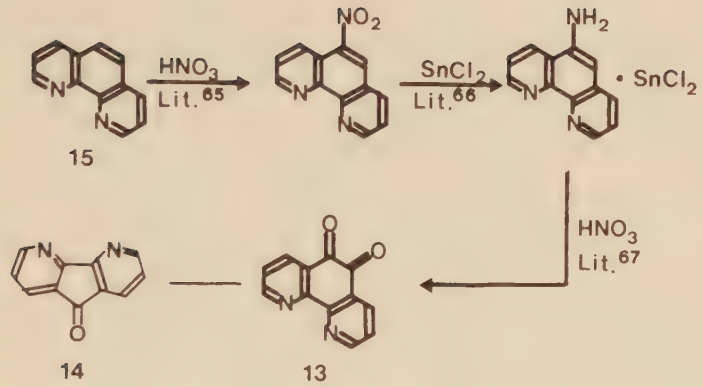
Da bei vergleichbaren Bedingungen aus Phenanthrenchinon 9-Hydroxy-9-carboxy-fluoren entsteht [62], kann man annehmen, daß aus den Phenanthrolinchinonen nach einer Benzilsäure-Umlagerung ebenfalls zunächst die entsprechenden α-Hydroxy-carbonsäuren entstehen, die - unter gleichzeitiger Decarboxylierung - durch überschüssige Ausgangsverbindung zu Diazafluorenonen oxidiert werden, z.B.:



Das Dihydroxy-phenanthrolin (12) kann im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden [63].

4,7-Phenanthrolin-5,6-chinon (10) als Ausgangsprodukt zur Synthese von 1,8-Diazafluorenon (11) ist direkt zugänglich [64]; 1,10-Phenanthrolin-5,6-chinon (13) zur Synthese von 4,5-Diazafluorenon (14) kann ausgehend vom 1,10-Phenanthrolin (15) auf folgendem Wege dargestellt werden:

Die Reduktion der Diazafluorenone zu Diazafluorenen wurde durch Wolff-Kishner-Reduktion mit Hydrazinhydrat im Bombenrohr durchgeführt [63].



In Hinblick auf einen Aciditätsvergleich zwischen Fluoren und den verschiedenen Azafluoren-abkömmlingen ist es von entscheidender Bedeutung, daß die Grundkörper vergleichbare Elektronenstruktur besitzen. Vergleicht man die UV-Spektren der Verbindungen (Abb. 2) , so scheint zwischen den verschiedenen Fluorenen eine solche enge Strukturverwandtschaft zu bestehen.

Die Spektren der Anionen in DMSO/$NaOC_2H_5$ (Abb. 3) sind im wesentlichen identisch (vgl. hierzu auch Lit. 68): Der Einbau der Stickstoffatome hat nur wenig Einfluß auf das längstwelligste Absorptionsmaximum.

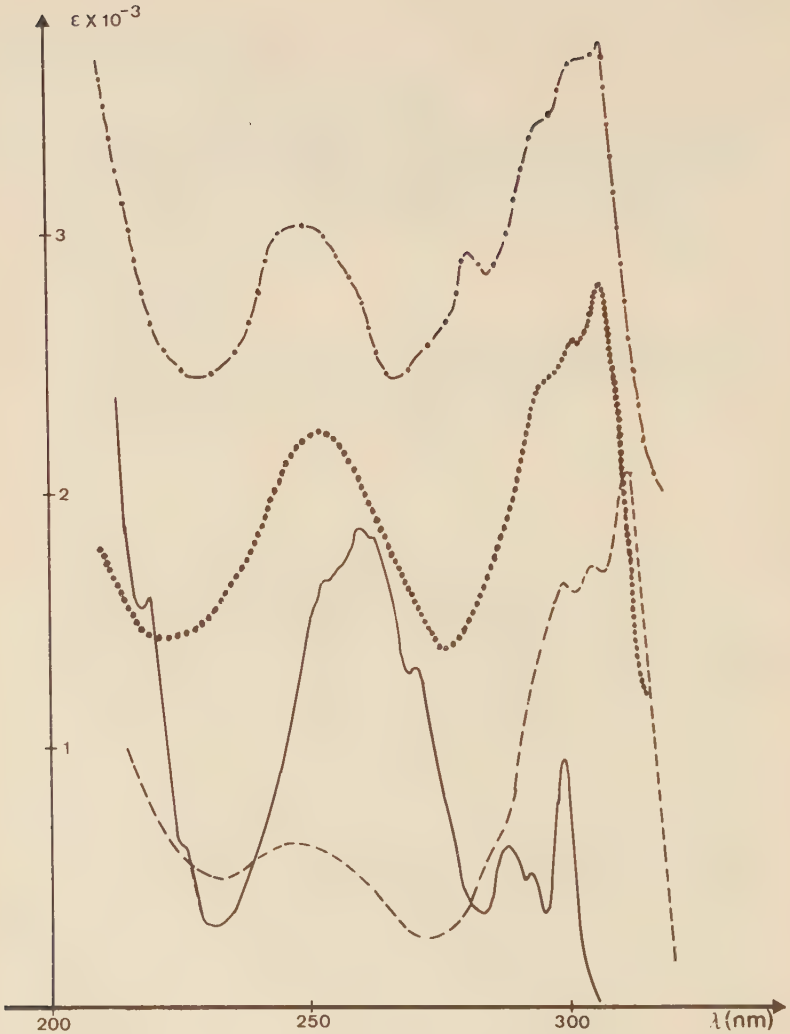


Abb. 2. UV-Spektren (in Äthanol) von Fluoren (———), 4-Azafluoren (-.-.-.-), 1,8-Diazafluoren (.....) und 4,5-Diazafluoren (-----).

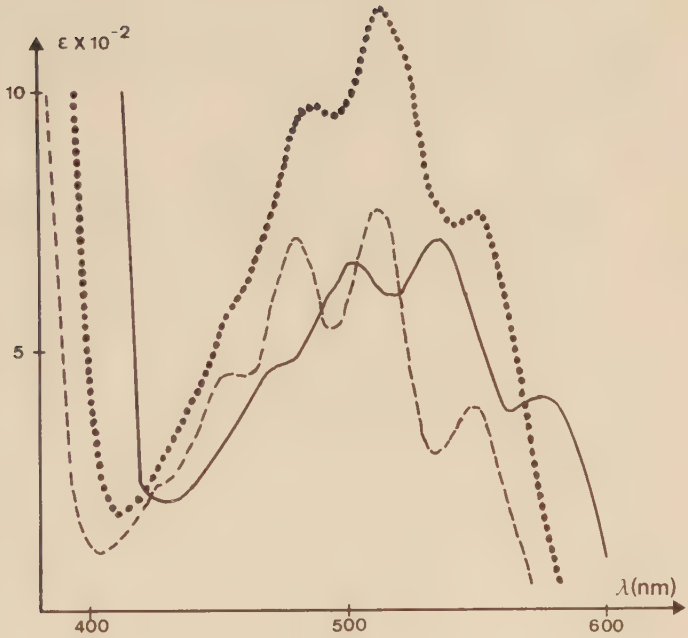
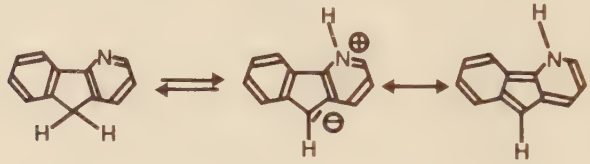


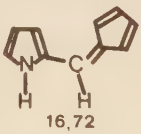
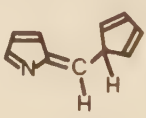
Abb. 3. UV-Spektren der Anionen in DMSO/$NaOC_2H_5$ von 4-Azafluoren (.....), 4,5-Diazafluoren (———) und 1,8-Diazafluoren (-----).

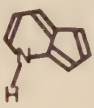
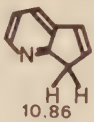
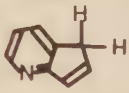
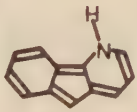
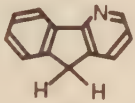
4.2. Imin-Enamin-Tautomerie von Azafluorenen

Azaanaloge Fluorene können, da sie eine acide CH_2-Gruppe und zugleich ein N-basisches Zentrum enthalten, im Rahmen einer Imin-Enamin-Tautomerie [69] in zwei tautomeren Formen vorliegen:



Die Lage des Gleichgewichts hängt - außer von dem verwendeten Lösungsmittel - von der relativen Stabilität der CH- und NH-Form ab. Die relative Stabilität wurde mit Hilfe der einfachen Hückel-Theorie für einige Systeme abgeschätzt (Tab. 6).
Im Gegensatz zu einer Reihe verwandter Moleküle sollte nach Ergebnissen der HMO-Theorie die CH-Form des 4-Azafluorens eindeutig gegenüber der NH-Form begünstigt sein.

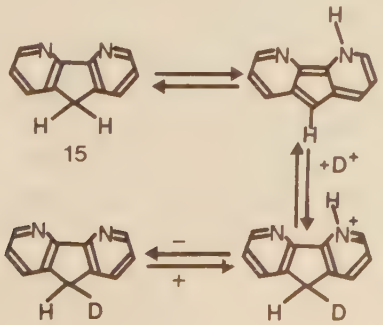
Gesamt-π-Energie der NH-Form	Gesamt-π-Energie der CH-Form	$\Delta E(\beta)$*	K_T**
 16,72	 12,54	4,18	$\gg 1$ [70]
8,63	5,02	3,61	$\gg 1$
	5,05	3,58	

 14,17	 10,86  10,86	3,31	10^{-3}
 19,86	 16,94	2,93	$\ll 1$

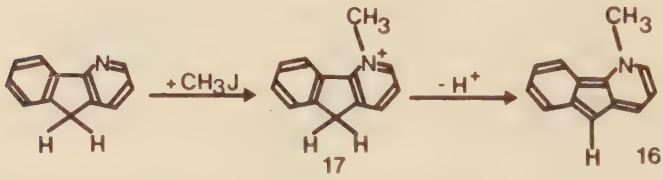
* $\Delta E = E_\pi(\text{NH-Form}) - E_\pi(\text{CH-Form})$
** $K_T = [\text{NH-Form}]/[\text{CH-Form}]$

Tabelle 6. Relative Stabilität der Imin-Enamin-Tautomeren einiger azaisologer acider Kohlenwasserstoffe nach der Hückel-Theorie.

Ein direkter IR- oder NMR-spektroskopischer Nachweis der NH-Form des 4-Azafluorens läßt sich tatsächlich nicht erbringen, obwohl der langsame Austausch der Protonen in 9-Stellung des verwandten 4,5-Diazafluorens (15) in deuterierter Trifluoressigsäure [67] sich nur mit der Existenz einer NH-Form zwanglos erklären läßt:



Die NH-Form sollte, da sie isoelektronisch mit Benzazulen ist, eine Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigen. Um die Lage der Absorptionsbande zu bestimmen, wurde - entsprechend der Untersuchung von REESE [72] am Azainden - das 1-Methyl-indeno[1,2-b]pyridin (N-Methyl-2,3-benzazalen) (16) durch HJ-Abspaltung aus dem entsprechenden N-Methyljodid (17) dargestellt.



Versuche zur Darstellung dieser Verbindung auf dem gleichen Weg sind bereits von TREIBS und Mitarbeitern [73] unternommen worden, jedoch führten sie nur zu unlöslichen Polymerisaten. Unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen - HJ-Abspaltung unter Reinststickstoff in wäßrigem Äthanol mit 2 n Natronlauge - erhält man dagegen ein blauschwarzes Pulver, das sich aus Benzol/Petroläther umkristallisieren läßt. Diesem Dehydrohalogenierungsprodukt des N-Methyl-indeno[1,2-b]pyridiniumjodids konnte auf Grund des massenspektroskopischen Molgewichtsbestimmung und des NMR-Spektrums (Abb. 4) die Struktur eines N-Methyl-2,3-benzazalens (16) zugeordnet werden.

Die Protonensignale im NMR-Spektrum des Salzes (17) (Abb.5) sind gegenüber den aromatischen Protonen im Dehydrohalogenierungsprodukt infolge der positiven Ladung nach tieferem Feld verschoben. Im Spektrum des Dehydrohalogenierungsproduktes erscheint bei hohem Feld nur ein Proton als Singulett, das dem Fünfringproton zugeordnet werden muß. Die Lage dieses Protons bei relativ hohem Feld deutet auf einen beträchtlichen Ladungsüberschuß am C-9 hin, der durch entsprechende HMO-Rechnungen bestätigt wird (q_9 = 1,31).

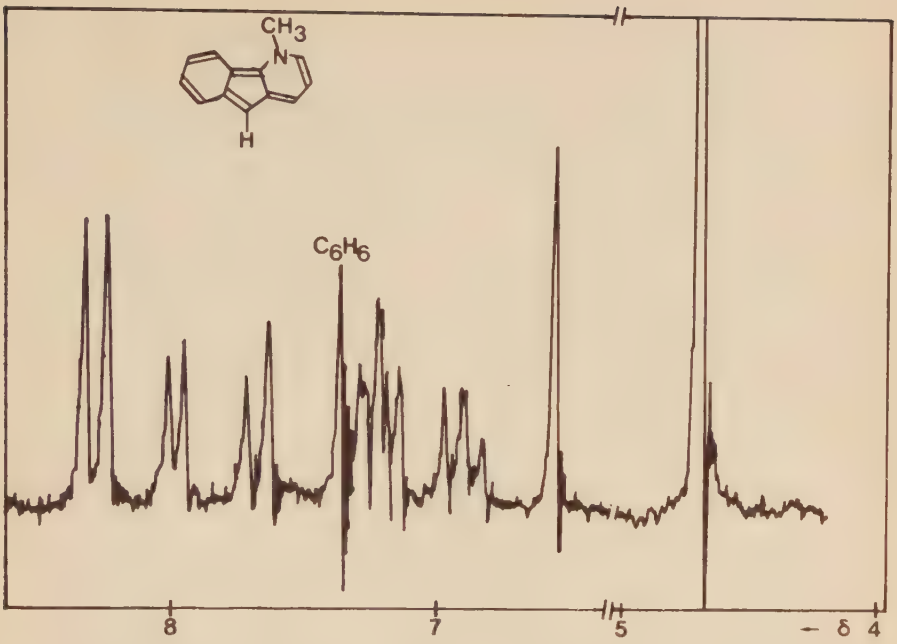


Abb. 4 NMR-Spektrum (100 MHz) von 1-Methyl-indeno-[1,2-b] pyridin (16) in DMSO.

Das N-Methyl-benzazalen zeigt im sichtbaren Wellenlängenbereich ein starkes Absorptionsmaximum bei 623 nm. Läge 4-Azafluoren in einem Tautomeriegleichgewicht mit dem NH-Isomeren vor, so müßte ein entsprechendes Maximum beobachtet werden. Da selbst in konzentrierten Lösungen von 4-Azafluoren in DMSO, Aceton und Benzol kein Maximum in diesem Wellenlängenbereich auftritt, muß die Tautomeriekonstante unterhalb der Nachweisgrenze der UV-spektroskopischen Methode liegen ($K < 10^{-5}$).

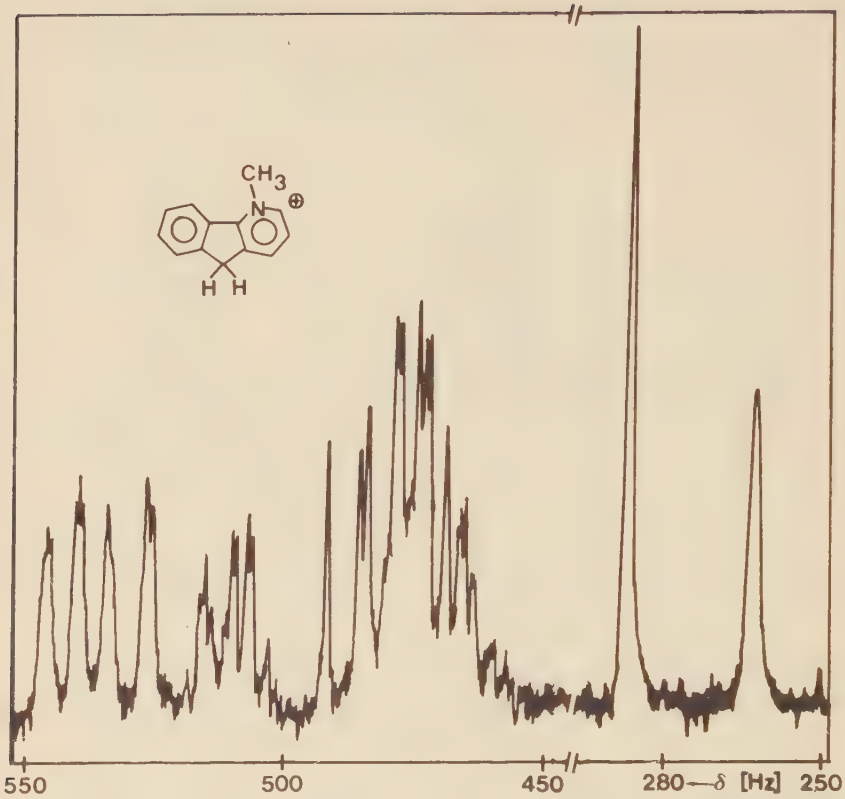
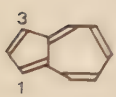


Abb. 5. NMR-Spektrum (60 MHz) von 1-Methyl-indeno[1,2-b] pyridiniumperchlorat (17) in DMSO.

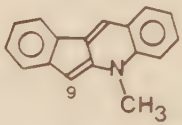
N-Methyl-2,3-benzazalen (16) zeigt einige interessante Eigenschaften. Gibt man zu einer Lösung der Verbindung in Deuterochloroform wenig D_2O, so erfolgt sofort Austausch des H-Atoms am C-9. Die Austauschgeschwindigkeit ist im Vergleich zu anderen aromatischen Systemen außerordentlich groß (Tab. 2).

Verb.	Pos.	$k_1(sec^{-1})$	L(ß)	t (°C)	Lösungsmittel	Lit.
18	1,3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	1,924	100	$DAc/CH_3OD/C_6H_6$	74
18	1,3	$3,6 \cdot 10^{-7}$	1,924	50	D_2O/Dioxan	75
18	1,3	$6 \cdot 10^{-5}$	1,924	100	DAc/Methanol	76
19	9	$2,6 \cdot 10^{-4}$	1,757	100	$DAc/CH_3OD/C_6H_6$	74
20	9	$3,4 \cdot 10^{-5}$	1,829	100	"	74
21	1	$2,0 \cdot 10^{-4}$	1,702	50	"	74
22	1	$7,0 \cdot 10^{-5}$	1,875	50	D_2O/Dioxan	75
22	3	$3,6 \cdot 10^{-4}$	1,792	50	"	75
23	3	$2,0 \cdot 10^{-7}$	2,057	50	"	75
24	1,3	$2,4 \cdot 10^{-3}$	1,730	50	"	75

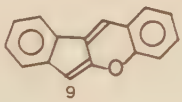
Tabelle 7. H/D-Austauschgeschwindigkeiten verschiedener nichtalternierender Systeme.



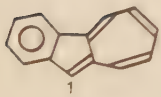
18



19

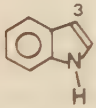


20

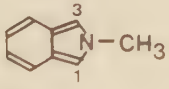


21

22



23



24

Der Grund für diesen schnellen Austausch ist darin zu sehen, daß bei der Protonierung des N-Methyl-2,3-benzazalens - im Gegensatz zu allen Verbindungen der Tab. 7 - kein Polyen sondern ein aromatisches System vom Biphenyltyp entsteht. Diese relative Stabilität des Protonierungsproduktes kommt in einer Lokalisierungsenergie von 0,75 ß-Einheiten zum Ausdruck, die im Vergleich zu den Werten verwandter Systeme in Tab. 7 außerordentlich klein ist.

Neben der leichten Austauschbarkeit des Protons in 9-Stellung zeigt das N-Methyl-2,3-benzazalen ein bemerkenswertes, im einzelnen noch ungeklärtes Verhalten: In alkoholischer Lösung besitzt die Verbindung eine rotviolette Färbung, gegenüber der Absorption in Benzol ist das längstwellige Absorptionsmaximum um ca. 100 nm auf 520 nm hypsochrom verschoben. Beim Versetzen dieser Lösung mit wenig alkoholischer Kalilauge verschwindet die Bande bei 520 nm und es tritt wiederum die Absorption bei 623 nm auf (Farbumschlag nach dunkelblau). Durch Zugabe von Essigsäure kann dieser Farbumschlag rückgängig gemacht werden. Der für die Absorption bei 520 nm verantwortliche Körper wird auch bei dem Versuch gebildet, eine Lösung von N-Methyl-2,3-benzazalen in Benzol mit wenig angesäuertem Wasser auszuschütteln. Während die benzolische Phase tiefblau gefärbt bleibt, nimmt die wäßrige Phase eine rotviolette Farbe an. Dies beweist, daß die rotviolette Verbindung ein Protonierungsprodukt des N-Methyl-2,3-benzazalens sein muß, wobei allerdings die Protonierung nicht in 9-Stellung erfolgt sein kann, da das dabei entstehende System mit dem in 17 enthaltenen Chromophor im Sichtbaren nicht absorbiert.

Farbige Protonierungsprodukte sind bisher bei verwandten Systemen noch nicht beobachtet worden [77].

Zur Strukturaufklärung wurde die tiefviolette Lösung des N-Methyl-2,3-benzazalens in d_6-DMSO/d-Essigsäure (95/5) NMR-spektroskopisch untersucht. Das erhaltene Spektrum

ist jedoch identisch mit dem des N-Methyl-indeno[1,2-b] pyridiniumjodids, so daß der Anteil der rotvioletten Verbindung in dieser Lösung unterhalb der Nachweisgrenze der NMR-Spektroskopie von etwa 5% liegen muß und somit auf diesem Wege die Struktur nicht geklärt werden kann. HMO-Berechnungen für die energetisch bevorzugte Protonierungsposition nach der HMO-Theorie ergeben keine eindeutigen Aussagen (Tab. 8).

Pos.	Ladungsdichte	Energie (ß) der Protonierungsprod.
1	0,89	18,5
2	1,05	18,2
3	0,83	18,6
5	0,99	17,8
6	1,08	17,4
7	1,02	18,5
8	1,05	18,5
9	1,31	18,6

Tabelle 8. Ladungsdichte und Gesamt-π-Elektronenenergie der verschiedenen Protonierungsprodukte des N-Methyl-2,3-benzazalens (16) nach der HMO-Theorie.

Versuche durch H/D-Austauschversuche Anhaltspunkte für die Struktur des Protonierungsprodukts zu erhalten, waren wegen der Empfindlichkeit der Substanz nicht möglich.

In diesem Zusammenhang untersuchten wir auch das 1,8-Diazafluoren. Die Methylierung mit Methyljodid führt zu einem gelbbraunen Produkt, dessen Struktur jedoch nicht einem einfachen Methylierungsprodukt entspricht. Die IR-Spektren des Jodids (Abb. 6) bzw. Perchlorats in KBr enthalten breite Banden bei 2000 bis 2800 cm^{-1}, die eindeutig auf polare NH-Gruppen hinweisen. Die Elementaranalyse

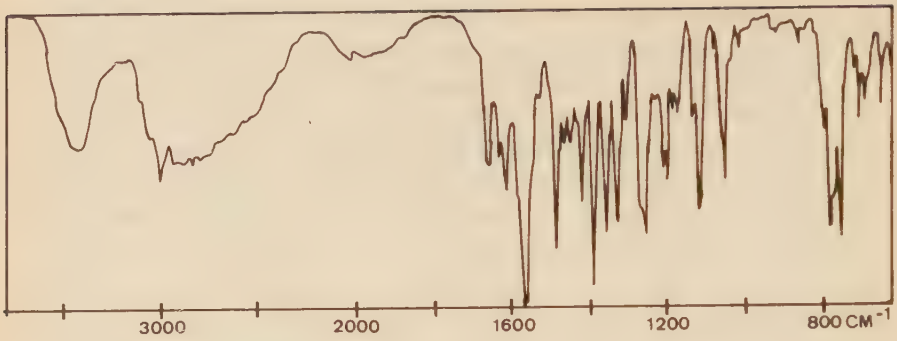
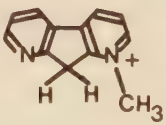


Abbildung 6. IR-Spektrum (in KBr) des Umsetzungsprodukts von 1,8-Diazafluoren mit Methyljodid.

ergibt - im Vergleich zur einfachen Strukturformel 25 -



25

einen zu hohen Kohlenstoffgehalt. Das NMR-Spektrum (Abb. 7) konnte bisher noch nicht schlüssig interpretiert werden. Da die Integrale der verschiedenen Signale nicht in einem ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen, ist es wahrscheinlich, daß verschiedene Produkte nebeneinander vorliegen. Die massenspektroskopische Molgewichtsbestimmung ergibt einen Wert von m/e = 182, der durch HJ- bzw. $HClO_4$-Abspaltung aus dem Salz 25 zwanglos erklärt werden könnte.

Die HJ-Abspaltung aus dem Methylierungsprodukt wurde analog zu den Untersuchungen am 4-Azafluoren durchgeführt. Wir erhielten eine dunkelrote, thermisch sehr labile Substanz, der auf grund ihrer spektroskopischen Daten die Struktur des 1-Methyl-1H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin (26) zukommt. Das NMR-Spektrum Abb.8 konnte mit Hilfe von Spinentkopplungsexperimenten (Abb. 9) vollständig interpretiert werden.

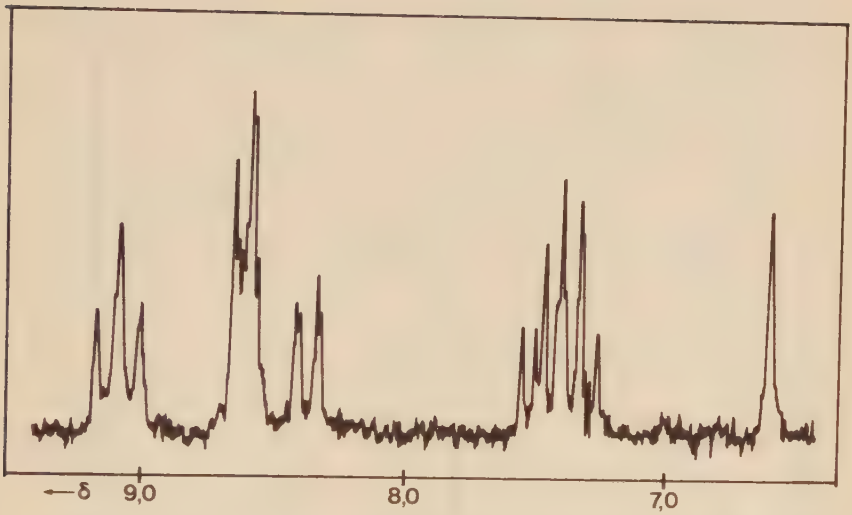
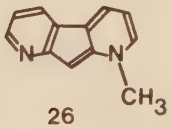


Abbildung 7. NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts von 1,8-Diazafluoren mit Methyljodid.



26

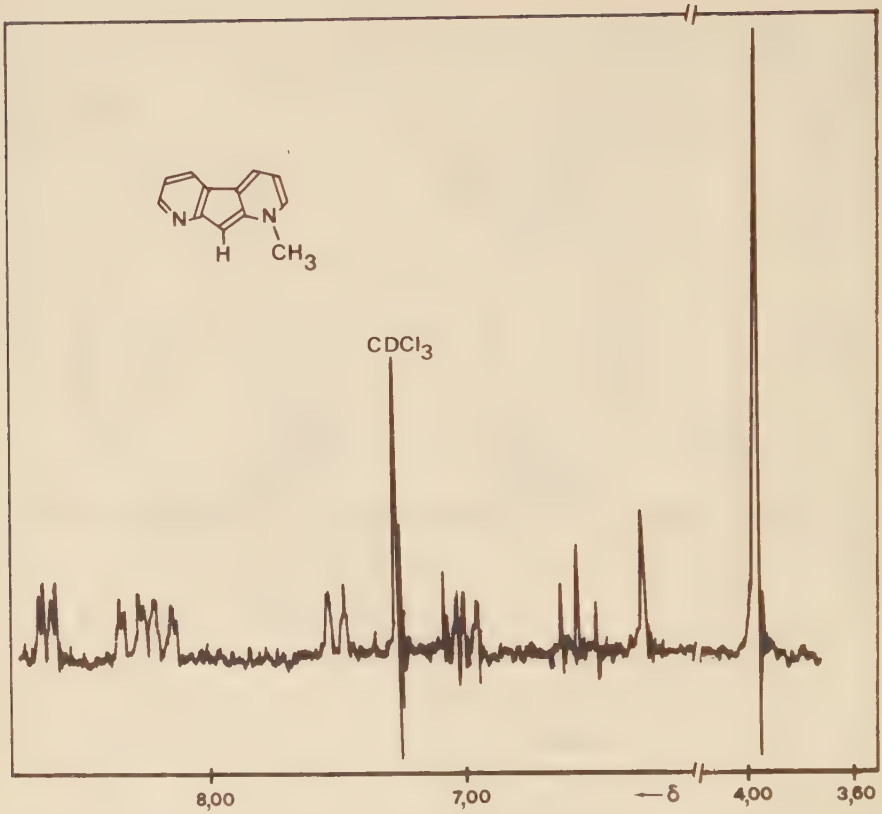


Abbildung 8. 100 MHz-NMR-Spektrum von 1-Methyl-1H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin (26) in $CDCl_3$.

Eine Zuordnung der beiden AMX-Teilspektren jeweils zum Pyridin- bzw. N-Methylpyridin-Ring ist aufgrund des Spektrums allein nicht möglich. Setzt man aber eine lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung der Protonen und der HMO-Ladungsdichte voraus [78] und vergleicht beide Größen, so ergibt sich nur dann eine annähernd lineare Beziehung, wenn das Dublett bei tiefstem Feld dem Pyridin-Ring zugeordnet wird (Abb. 10).

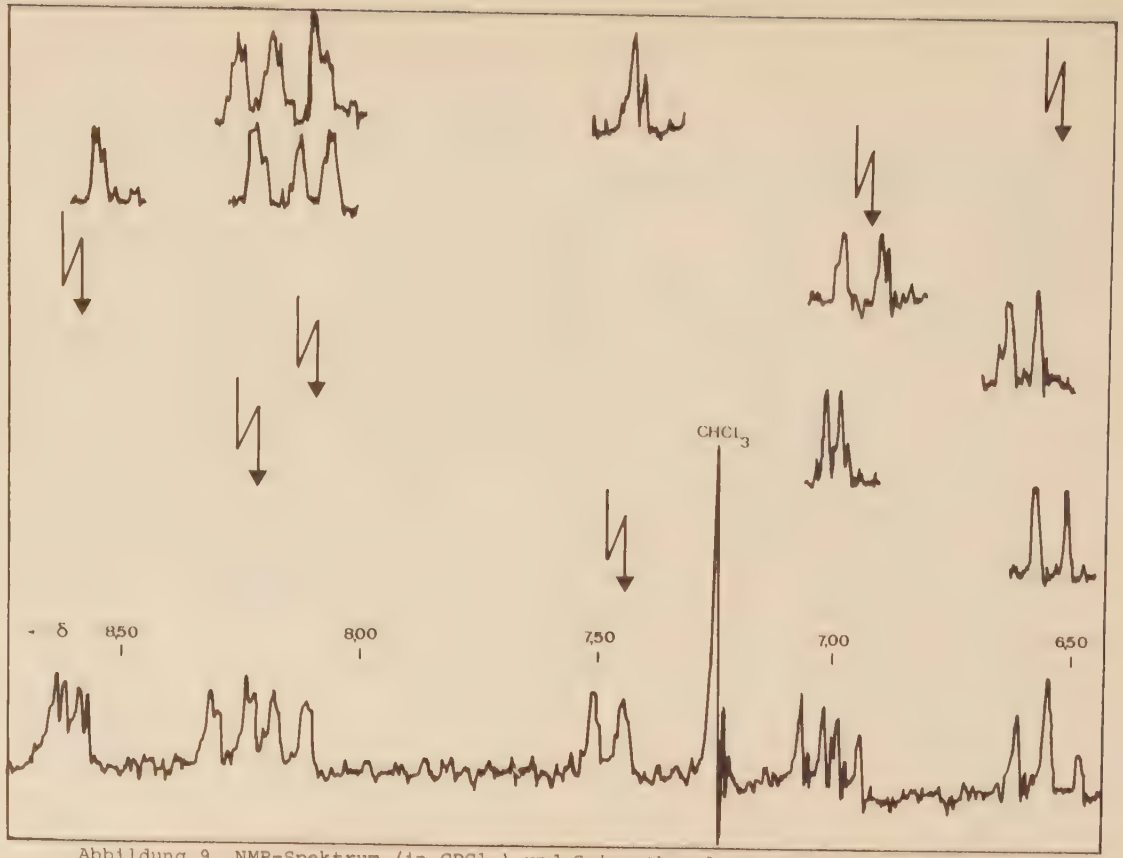


Abbildung 9. NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) und Spinentkopplungsexperimente von 1-Methyl-1H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin (26).

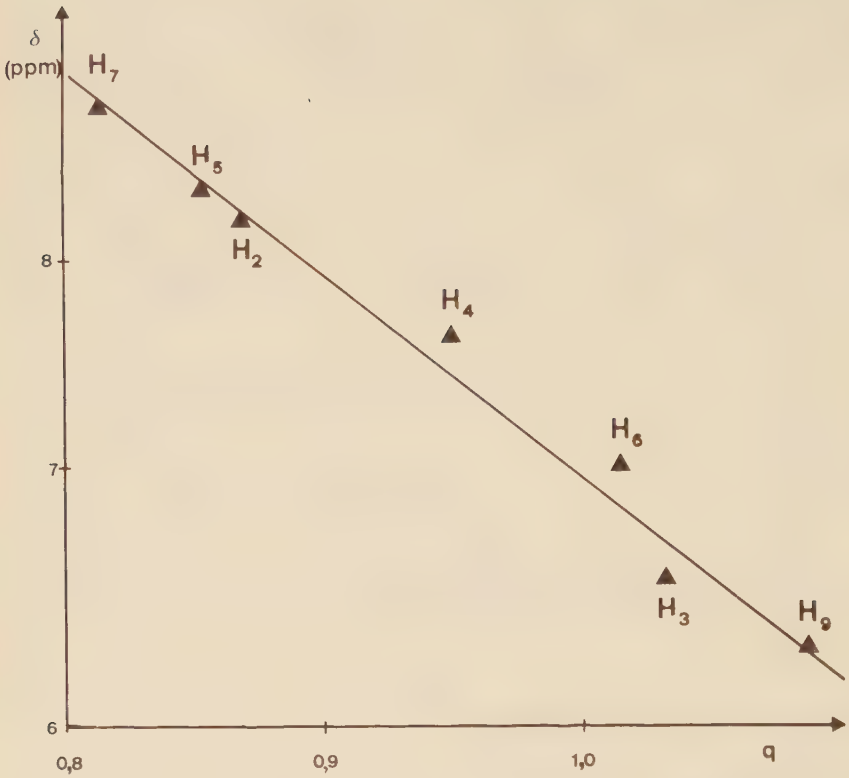


Abbildung 10. Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der HMO-Ladungsdichte im 1-Methyl-1H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin (26).

Die Richtigkeit der Zuordnung wird durch eine lineare Beziehung zwischen Bindungsordnung und Kopplungskonstante unterstützt (Abb. 11).

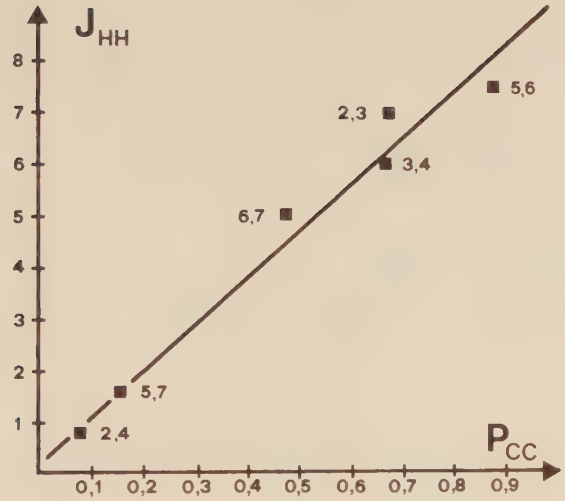
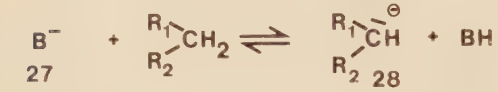


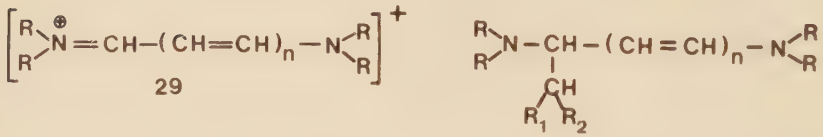
Abbildung 11. Abhängigkeit der Kopplungskonstante von der HMO-Bindungsordnung im 1-Methyl-1H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin (26).

4.3. Umsetzung von 4-Azafluoren mit Formamidiniumsalzen

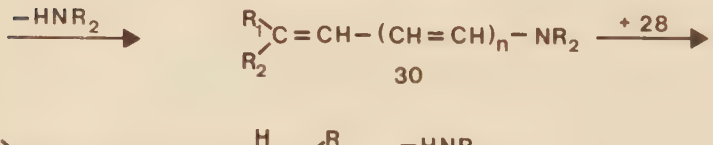
Die Umsetzung von Formamidiniumsalzen und deren Vinylogen mit Lithiumsalzen acider Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentadien, Inden und Fluoren nimmt nach JUTZ [79] folgenden Verlauf:



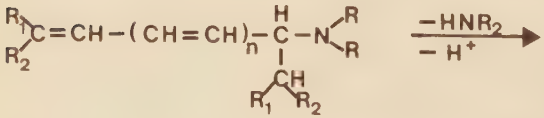
27 28

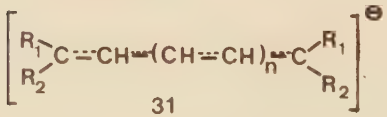


29



30

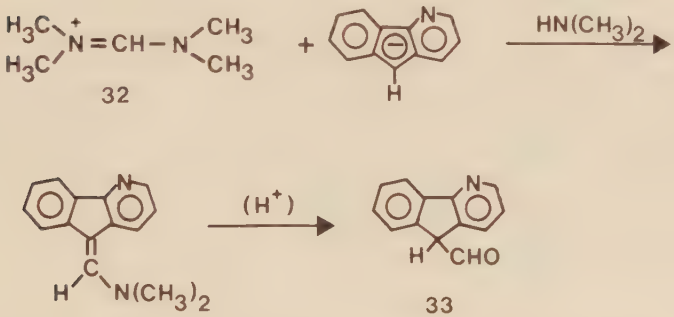




31

Nach JUTZ und AMSCHLER [79, 80] lassen sich die Aminofulvene (30) in hohen Ausbeuten darstellen, wenn man die Reaktion in Pyridin in Gegenwart von Natriummethylat als Base im Molverhältnis 27:28:29 = 7,5:5:6 durchführt. In THF als Lösungsmittel läßt sich das Aminofulven auch bei einem großen Überschuß des Salzes 29 nicht isolieren, sondern es entsteht sofort 31 , das auch durch Umsetzung von 30 mit 28 in THF gewonnen werden kann.

Da für diese Arbeit die Synthese von 31 (n = 0, 1) angestrebt wurde, setzten wir zunächst 4-Azafluoren, Phenyllithium und das Tetramethylformamidiniumperchlorat (32) in THF im Molverhältnis 3:2,5:1 entsprechend den Literaturangaben um. Im Reaktionsgemisch ließ sich - neben unumgesetztem 4-Azafluoren - nur eine weitere Substanz isolieren, der auf Grund von spektroskopischen Untersuchungen die Struktur des 9-Formyl-4-azafluorens (33) zukommt. Der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion läßt sich wie folgt formulieren:



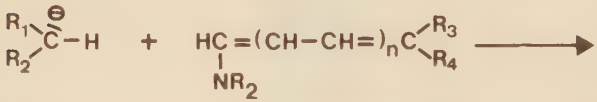
Bei der Reaktion von überschüßigem 4-Azafluorenyllithium mit dem Tetramethylformamidiniumsalz 32 in THF bleibt also die Reaktion auf der Stufe des Aminofulvens stehen, das bei der weiteren Aufarbeitung zur Formylverbindung hydrolisiert wird. Dieser Befund steht im Einklang mit den Untersuchungen von JUTZ [79], die bei der analogen Reaktion mit Fluorenyllithium auch kein Bisbiphenylenpropen isolieren konnten.

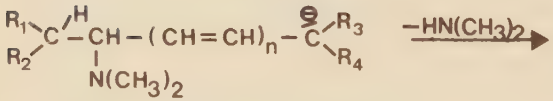
Die Ergebnisse der Umsetzungen verschiedener Formamidiniumperchlorate bzw. deren Vinylogen und Azaisologen mit Fluorenyl- bzw. 4-Azafluorenyllithium in THF sind in Tab. 9 zusammengestellt.

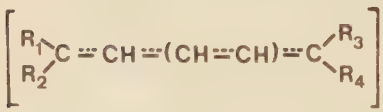
Formamidiniumsalz	Carbanion	Produkt	Lit.
$Me_2N=CH-NMe_2$ (32)	Fluorenyl	kein Propen	79)
$Me_2N=CH-CH=CH-NMe_2$ (34)	Fluorenyl	Pentadien	80)
$Me_2N=CH-N=CH-NMe_2$ (35)	Fluorenyl	Aminofulven (36)	
$Me_2N=CH-NMe_2$	4-Azafluorenyl	9-Formyl-Deriv. (33)	
$Me_2N=CH-CH=CH-NMe_2$	4-Azafluorenyl	Aminofulven (37)	

Tabelle 9. Umsetzungsprodukte zwischen Lithiumsalzen von Fluoren und 4-Azafluoren mit Formamidiniumsalzen und deren Vinylogen bzw. Azaisologen.

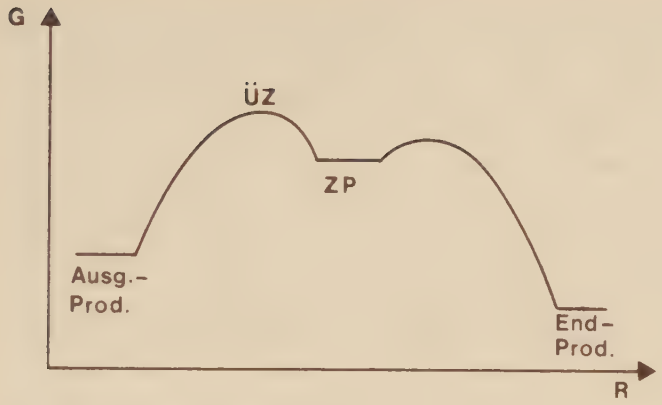
Der reaktions-geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion zwischen Aminofulven und dem Carbanion ist wahrscheinlich der Angriff des Anions auf das zur Dimethylaminogruppe benachbarte C-Atom.







Das Energieprofil dieser Reaktion kann wie folgt dargestellt werden:



Für den Übergangszustand kann man zwei verschiedene Modelle ansetzen: einen "frühen" Übergangszustand im Sinne von BROWN [81] für den die Elektronendichten bzw. das Produkt der Nettoelektronendichten der reagierenden Zentren entsprechend dem Coulomb-Gesetz als Reaktivitätsindex angesetzt werden kann, oder einen Sigma-Komplex [82], dessen relativen Energieinhalt man - bei Gültigkeit einer "linear free energy relationship" - durch die Lokalisierungsenergie des Zwischenprodukts beschreiben kann. Eine theoretische Abschätzung ist bei den hier vorliegenden Systemen nur mit einer großen Zahl von Vereinfachungen möglich. Bei den vorliegenden Verbindungen bietet sich die Hückel-Theorie (HMO) an, die jedoch nur qualitative Schlüsse zuläßt.

In Tab. 10 und 11 sind die Ergebnisse der HMO-Theorie zusammengestellt.

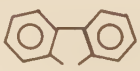
Fulven-Komponente [a]	$(1-q_i)(1-q_j)$ [b]	E_L [c]	E_T [d]
BiphC=CH-NMe_2	0,0786	-6,370	-2,822
N-BiphC=CH-NMe_2	0,0795	-6,366	-2,822
BiphC=CH-CH=CH-NMe_2(38)	0,0728	-6,380	-2,808
N-BiphC=CH-CH=CH-NMe_2(37)	0,0733	-6,376	-2,807
BiphC=CH-N=CH-NMe_2(36)	0,1027	-6,323	-2,817
N-BiphC=CH-N=CH-NMe_2(39)	0,103	-6,321	-2,815

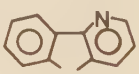
Tabelle 10. HMO-Rechnungen der Reaktion zwischen Fluorenylanionen und verschiedenen Fulvenen.

Fulven-Komponente [a]	$(1-q_i)(1-q_j)$ [b]	E_L [c]	E_T [d]
BiphC=CH-NMe_2	0,0786	-6,375	-2,826
N-BiphC=CH-NMe_2	0,0790	-6,371	-2,825
BiphC=CH-CH=CH-NMe_2(38)	0,0723	-6,385	-2,812
N-BiphC=CH-CH=CH-NMe_2(37)	0,0733	-6,381	-2,811
BiphC=CH-N=CH-NMe_2(36)	0,102	-6,328	-2,820
N-BiphC=CH-N=CH-NMe_2(39)	0,103	-6,326	-2,819

Tabelle 11. HMO-Rechnungen der Reaktion zwischen 4-Azafluorenylanionen und verschiedenen Aminofulvenen. Alle Energiegrößen in ß-Einheiten.

a) Abkürzungen: Biph N-Biph





b) q_k = π-Elektronendichte am Zentrum k

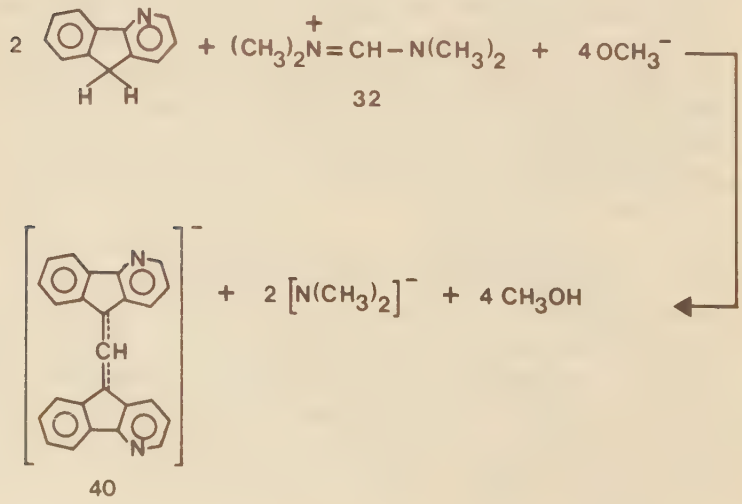
c) E_L = Lokalisierungsenergie in ß-Einheiten

d) E_T = Totaler π-Elektronenenergiegewinn in ß-Einheiten

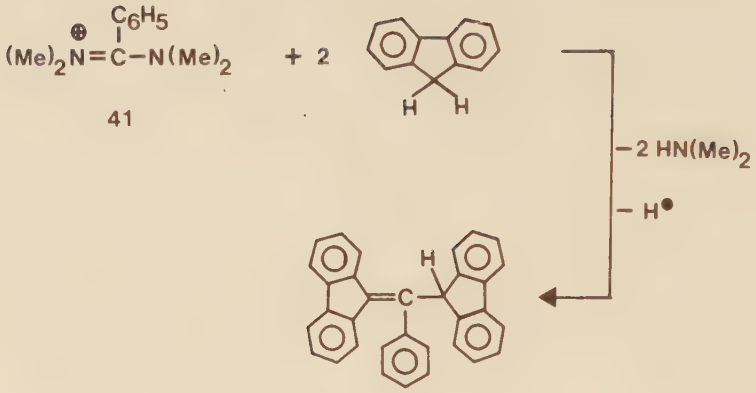
Aus den Ergebnissen der HMO-Theorie ergibt sich, daß in allen betrachteten Fällen die Lokalisierungsenergien bzw. der totale π-Elektronengewinn von vergleichbarer Größe sind, so daß auf dieser Basis nicht erklärt werden kann, warum in dem einen Fall Umsetzung eintritt und in dem anderen nicht. Größere Unterschiede treten nur im Produkt der Nettoelektronendichten der reagierenden Zentren auf. Setzt man das Produkt der Nettoladungen als Reaktivitätsindex an, so sollte sich der Ersatz einer =CH-Gruppe durch ein N-Atom innerhalb einer Fulvenkette günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken. Durch diese Reaktion wäre eine einfache Synthese von Azaisologen Anionen hochacider Kohlenwasserstoffe möglich, die zum Teil bereits durch KUHN und NEUGEBAUER [83] auf komplizierten Reaktionswegen dargestellt wurden. Die direkte Umsetzung des Azaisologen vinylogen Formamidiniumperchlorats (35) mit Fluoren oder Azafluorenyllithium in THF führte jedoch ebenfalls nicht zu dem gewünschten Anion, die Reaktion blieb vielmehr wiederum auf der Stufe des entsprechenden Aminofulvens stehen. Diese experimentellen Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den theoretischen Erwartungen (siehe Tab. 10 und 11), so daß entweder das angewandte Rechenverfahren unzulänglich ist oder die angenommenen Reaktionsmechanismen dem tatsächlichen Reaktionsweg nicht entsprechen. Ähnlich geartete Vergleiche zwischen Theorie (HMO, Omega-Technik, SCF-PPP-MO) und der Geschwindigkeit des H/D-Austausches an Heteroaromaten zeigen, daß in vielen Fällen ähnliche Diskrepanzen auftreten [84].

Nach zahlreichen ergebnislosen Versuchen zur Darstellung azaisologer hochacider Kohlenwasserstoffe sahen wir in einem Wechsel des Lösungsmittels noch eine letzte Möglichkeit, zu dem angestrebten Ziel zu gelangen. Da in THF die Anionen zumindest teilweise als Kontaktionenpaare vorliegen [85], in DMSO dagegen weitgehend als freie Carbanionen, hielten wir einen anderen Reaktionsverlauf insbesondere in diesem dipolaren, aprotischen Lösungsmittel für möglich.

Setzt man die Komponenten 4-Azafluoren, Formamidiniumsalz und Natriummethylat im Molverhältnis 3:1:5,5 in DMSO um, so sind nach entsprechender Aufarbeitung nur wenig 9-Formyl-4-azafluoren und unumgesetztes 4-Azafluoren isolierbar. Wiederum blieb die Reaktion auf der Stufe des Aminofulvens stehen. Um wenigstens das 9-Formyl-4-azafluoren in höheren Ausbeuten zu erhalten, setzten wir die Komponenten im Molverhältnis 3:4:8 ein. Überraschenderweise isolierten wir unter diesen Bedingungen neben wenig 9-Formyl-4-azafluoren das Hydrochlorid des 1,1,3,3-Bis-[6-azabiphenylen]-propens (40). Dieser abweichende Reaktionsverlauf muß in dem unterschiedlichen Basenüberschuß begründet sein. In DMSO/Natriummethylat wird wahrscheinlich das abgespaltene Dimethylamin deprotoniert und verbraucht daher zusätzlich Base. Diesem erhöhten Basenverbrauch muß, um das 1,1,3,3-Bis[6-azabiphenylen]propen (40) in höheren Ausbeuten zu erhalten, Rechnung getragen werden. Entsprechend der Reaktionsgleichung werden pro Mol entstandenem Propen vier Mol Base verbraucht:

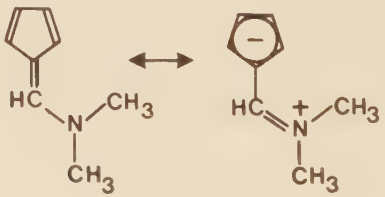


40



41 5

Die dargestellten Dimethylaminofulvene sind in Bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit ihrer NMR-Spektren von Interesse. Es ist schon seit längerem bekannt [86], daß die NMR-Signale der N-Methylgruppen des Dimethylaminofulvens (12) bei tiefen Temperaturen aufspalten. Dieses Ergebnis



42

führt man auf den hohen Doppelbindungscharakter der CN-Bindung zurück, so daß aus der dadurch gehinderten Rotation um diese Bindung bei tiefen Temperaturen eine Nichtäquivalenz der beiden N-Methylgruppen resultiert. Führt man in den Fünfring Substituenten mit starkem -I bzw. -M-Effekt ein, so nimmt die Koaleszenztemperatur wesentlich zu [87]. Dies bedeutet, daß der Grundzustand

des Moleküls größere Anteile der dipolaren Grenzstruktur enthält und dadurch der Doppelbindungscharakter der CN-Bindung gegenüber der unsubstituierten Verbindung erhöht ist. Somit steht die nahezu lösungsmittelunabhängige Koaleszenztemperatur im Idealfall in direktem Zusammenhang zum Vermögen des an der Dimethylaminomethin-Gruppe gebundenen Substituenten, eine negative Ladung zu stabilisieren und sollte damit ein Maß für den Einfluß des Substituenten auf die innere Aciditat des Restes darstellen. Die quantenmechanische Größe, die ein Maß für die Energiebarriere der gehinderten Rotation darstellt, ist die Bindungsordnung P_{ij}:

$$P_{ij} = \frac{\partial E_\pi}{\partial \beta} = \sum_{n=o}^{n=k} b_n c_{in} c_{jn}$$

Vergleicht man die in der Literatur angegebenen Werte für die Energieschwellen der Rotation um CN-Bindungen in α,β-ungesättigten Dimethylaminen mit den pK-Werten der den jeweiligen Substituenten entsprechenden CH-aciden Verbindungen, so scheint ein Zusammenhang zwischen diesen Größen zu bestehen (Tab. 13).

Zunächst wurde untersucht, ob zwischen der HMO-Bindungsordnung der Aminofulvene und dem π-Elektronenenergiegewinn beim Übergang des entsprechenden Kohlenwasserstoffs in sein konjugiertes Anion ein Zusammenhang besteht (Abb. 12).

Fulven	T_c (°C)	G(kcal/Mol)	Lit.	Solv.	P_{CN}	Acide Verb.	p_wK	Lit.	ΔE
$(CN)_2C=CH-NMe_2$	60	18,0	87	$CDBr_3$	0,633	Malodinitril	11,2	88	2,13
$CyclC=CH-NMe_2$	-16,5	13,4	87	Aceton	0,609	Cyclopentadien	14-15	89	2,00
$Ind=CH-NMe_2$	-55,5	10,4	87	Aceton	0,562	Inden	20	90	1,75
$P_2C=CH-NMe_2$	-55	12	87	Aceton	0,470	P_2CH_2	33,1	90	1,30
$(BiphC=CH)_2C=CH-NMe_2$	-75		28	Aceton	0,570	$(BiphC=CH)_2CH_2$	11,8	11	1,93
$BiphC=CH-CH=CH-NMe_2$	-54			Aceton	0,512				
$N-BiphC=CH-CH=CH-NMe_2$	-44			Aceton	0,514				

Abkürzungen: Cycl Ind P Biph N-Biph

Wegen der zusätzlichen Vinylgruppe sind die Koaleszenztemperaturen nur bedingt vergleichbar.

Tabelle 13. Koaleszenztemperaturen, freie Aktivierungsenthalpie, Bindungsordnungen, pK-Werte sind ΔE-Werte für einige Dimethyl minomethylen-Verbindungen bzw. für die ihnen zugrundeliegenden CH-aciden Verbindungen. Weitere Erläuterungen siehe Text.

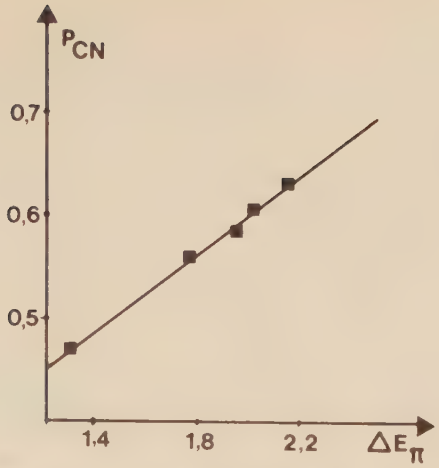


Abbildung 12. Zusammenhang zwischen der Bindungsordnung und dem π-Elektronenenergiegewinn im Rahmen der HMO-Theorie.

Die Darstellung (12) bestätigt einen eindeutig linearen Zusammenhang zwischen diesen Größen, so daß der Doppelbindungscharakter der CN-Bindung der Aminofulvene tatsächlich ein Maß für die innere Acidität des Kohlenwasserstoffs darstellt. Im Gegensatz dazu besteht zwischen der Koaleszenztemperatur, die ein Maß für den Doppelbindungscharakter darstellt, und dem pK-Wert, der dem π-Elektronenenergiegewinn proportional sein sollte, kein linearer Zusammenhang (Abb. 13).

Dies kann einmal darauf beruhen, daß die Bindungsordnung kein Maß für die Koaleszenztemperatur ist oder daß der π-Elektronenenergiegewinn nicht im linearen Zusammenhang mit dem pK-Wert in Lösung steht. Aus Abb. 14 folgt, daß im wesentlichen das letztere der fall ist. Diese Aussage beruht jedoch noch auf zu wenigen Meßpunkten, so daß weitere Untersuchungen nötig sind, um diesen Befund weiter zu verallgemeinern.

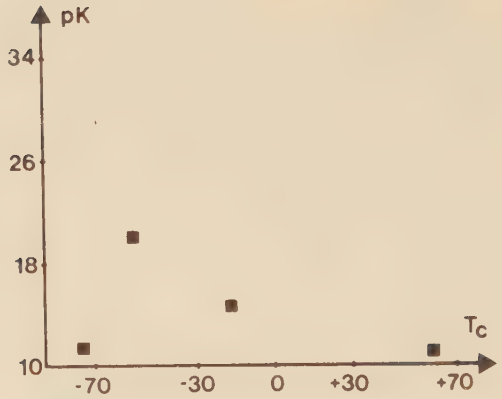


Abbildung 13. Zusammenhang zwischen pK-Wert CH-acider Verbindungen und der Koaleszenztemperatur der entsprechenden Aminofulvene.

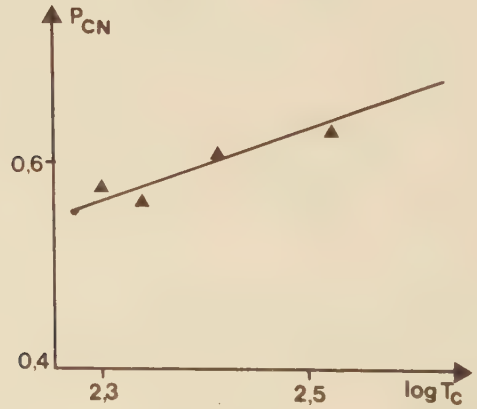
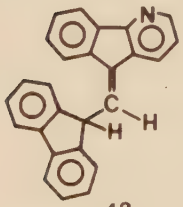


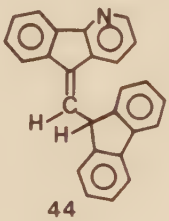
Abbildung 14. Zusammenhang zwischen der CN-Bindungsordnung und der Koaleszenztemperatur verschiedener Aminofulvene.

4.4. Umsetzung von 4-Azafluoren mit Biphenylen-substituierten Vinylbromiden

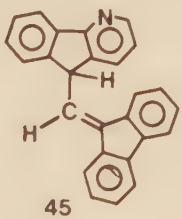
Die Umsetzung von 4-Azafluoren mit Biphenylenvinylbromid in Gegenwart von Natriummethylat in DMSO liefert in guten Ausbeuten ein DC-einheitliches Produkt vom Schmp. 252°, dessen MS-, IR- und UV-Spektrum sowie die Elementaranalyse auf die Struktur des entsprechenden Propens (43 - 45) hindeuten. Eindeutiger Strukturbeweis ist jedoch die kräftig, rotviolette Anionfarbe, die sich beim Versetzen einer Lösung der Substanz in DMSO mit wenig wäßriger 2 n Natronlauge zeigt, und dessen längstwelliges Absorptionsmaximum bei 553 nm praktisch dem Wert des analogen Kohlenwasserstoff-Anions (559 nm)[91] entspricht. Infolge der unsymmetrischen Struktur des Anions können bei der Protonierung folgende Isomeren entstehen:



43



44



45

Eine Unterscheidung zwischen diesen verschiedenen Isomeren sollte aufgrund der NMR-Spektren möglich sein.

Das NMR-Spektrum der Substanz in Chloroform (Abb. 15) deutet auf ein Gemisch mehrerer Substanzen hin. Es erscheinen zwei Signalgruppen bei $\delta = 5{,}9$ und 6,6 (Abb. 16), die von den H-Atomen am sp^2- bzw. sp^3-hybridisierten C-Atom herrühren. Die H-Atome in 9-Stellung des Fluoren- bzw. Azafluorenringes sind - infolge einer

allylischen Kopplung mit den Protonen am C-1 bzw. C-8 - verbreitert.

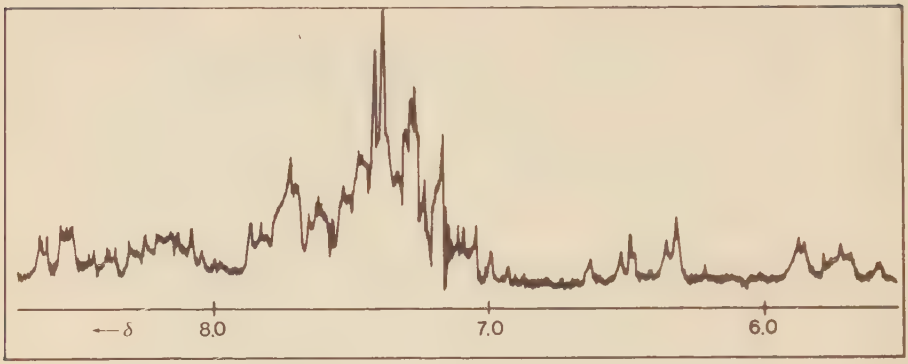


Abbildung 15. Ausschnitt des 60 MHz-NMR-Spektrums (in $CDCl_3$) des Umsetzungsprodukts aus Biphenylenvinylbromid und 4-Azafluoren in DMSO.

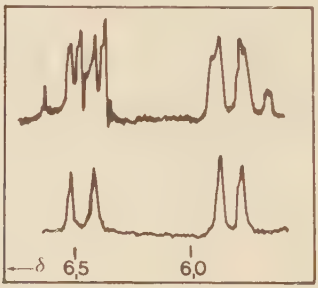


Abbildung 16. Ausschnitt des 100 MHz-NMR-Spektrums (in $CDCl_3$) des Umsetzungsprodukts aus Biphenylenvinylbromid und 4-Azafluoren in DMSO Oben) und des Bis-biphenylen-propens (unten).

Wieviele Tautomere vorliegen, läßt sich aber erst mit Hilfe von NMR-Shift-Reagenz [92 - 96] ($Eu(DPM)_3$) feststellen. Die Zugabe des Verschiebungsreagenzes in $CDCl_3$ bewirkt eine Auffächerung der Signale (Abb. 17)

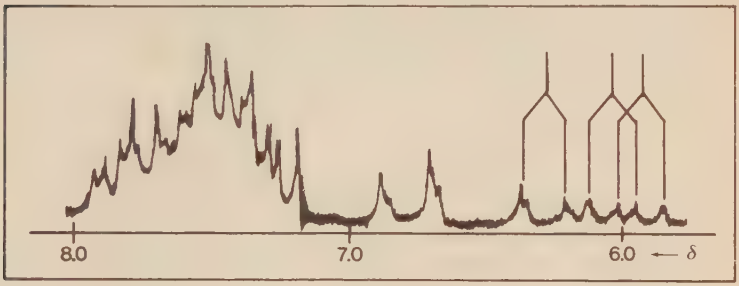


Abbildung 17. 60 MHz-NMR-Spektrum des Isomerengemisches in $CDCl_3$ nach Zugabe von $Eu(DPM)_3$ (vgl. Abb. 15).

und zeigt deutlich drei nebeneinander liegende Dubletts bei hohem Feld, womit eindeutig bewiesen ist, daß bei der Synthese in DMSO ein Gemisch aus allen drei Tautomeren entsteht.
Gleichartige Spektren - insbesonders in Bezug auf die Intensitätsverhältnisse - werden auch erhalten, wenn man das reine Isomerengemisch in DMSO löst, mit Natriummethylat versetzt und mit Ameisensäure rasch protoniert. Das bei der Synthese anfallende Tautomerengemisch zeigt somit die gleichen Isomerenverteilungen wie man sie bei der Protonierung des Anions in DMSO mit Ameisensäure beobachtet. Aus den relativen Intensitäten der Signale läßt sich die Zusammensetzung des Isomerengemisches zu 2:1:1

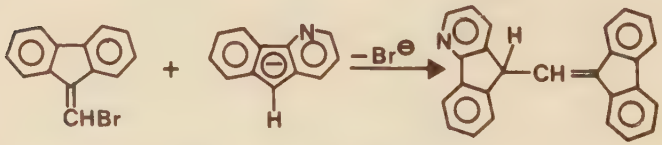
$Eu(DPM)_3$ = Tris-(Dipivaloylmethanato)-europium-(III)

abschätzen. Eine Zuordnung der beobachteten Signale zu bestimmten Strukturen ist auf Grund der NMR-spektroskopischen Daten allein nicht möglich. Auch die quantenmechanischen Berechnungen der relativen π-Elektronenenergien der Tautomeren nach der HMO-Theorie lassen eine Zuordnung aufgrund signifikanter Unterschiede im Energieinhalt der beiden Isomeren nicht zu:

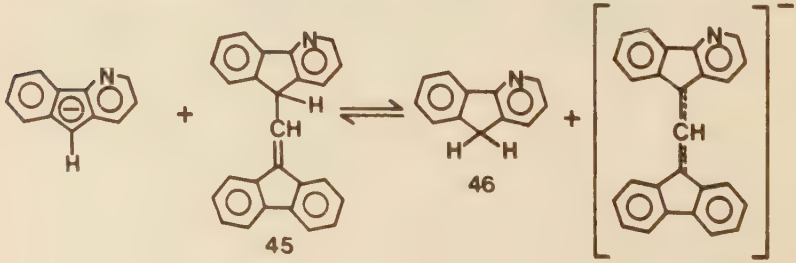
Isomere 43 und 44	E_π = 36,158 ß
Isomeres 45	E_π = 36,160 ß

Eine eindeutige Aufklärung der Struktur der Isomeren war nur nach Isolierung einzelner Tautomerer möglich. Der zunächst naheliegendste Versuch, nämlich die fraktionierte Kristallisation, führte wegen der strukturellen Ähnlichkeit der Isomere nicht zum gewünschten Ziel.

Aus diesem Grunde mußte eine Synthese gefunden werden, bei der von vornherein nur ein Tautomeres entstehen kann. Eine solche Möglichkeit besteht in der Umsetzung von 4-Azafluorenyllithium mit Biphenylenvinylbromid in siedendem Benzol.

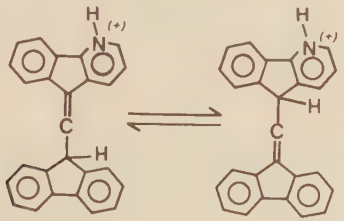


Der Mechanismus dieser Darstellungsmethode kann als nucleophile Substitution durch das basische 4-Azafluorenyl-anion angesehen werden, wobei aber in Benzol als unpolarem Lösungsmittel die Ummetallierung der Reaktion



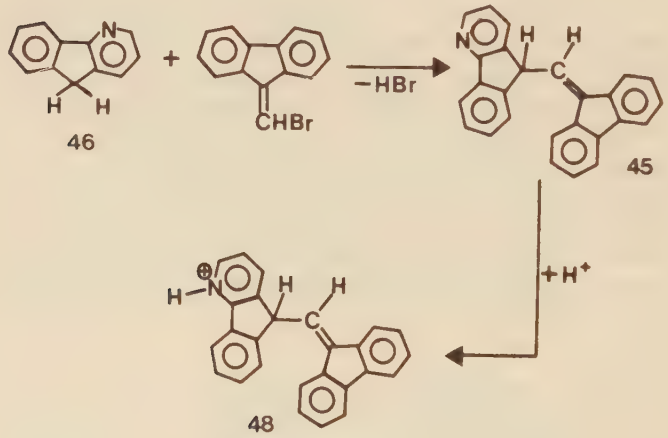
- trotz der um mehrere Zehnerpotenzen erhöhten Acidität von 45 gegenüber 46 - sehr langsam erfolgt, so daß auf diesem Syntheseweg am ehesten die Bildung nur eines Isomeren zu erwarten war. Tatsächlich konnte so eines der Tautomeren in reiner Form erhalten werden. Verwendet man bei der Umsetzung von Biphenylenvinylbromid mit 4-Azafluorenyllithium in Benzol einen Überschuß an Phenyllithium, so läßt sich überraschenderweise ebenfalls nur das Isomere 45 isolieren. Auch wenn man das aus DMSO erhaltene Isomerengemisch 43 - 45 in Benzol löst, mit einem Überschuß an Phenyllithium versetzt und dann mit 5 n Salzsäure protoniert, entsteht praktisch ausschließlich das Isomere 45 . Die Bildung von 45 bei der Umsetzung von Biphenylenvinylbromid mit 4-Azafluorenyllithium in Benzol dürfte sowohl eine Folge der veränderten Lage der Tautomeriegleichgewichte in Benzol als auch eines Lösungsmitteleinflusses auf den Protonierungsverlauf sein.

Die Tatsache, daß nur das Isomere 45 entsteht, ließe sich aus etwas anderer Sicht auch dadurch erklären, daß das Hydrochlorid 47 eine wesentlich höhere Acidität als das Salz 48 besitzt und sich somit in Gegenwart von wäßriger Säure - bei einer entsprechend hohen kinetischen Acidität - in die Form 48 umwandelt.



47 48

Um diese Möglichkeit auszuschließen, lösten wir das in DMSO erhaltene Isomerengemisch in Benzol und versetzten diese Lösung mit 5 n Salzsäure. Das entstehende Hydrochlorid stellt nach Analyse der NMR-Spektrums ein Gemisch dreier Substanzen im Mengenverhältnis 1:1:1,5 dar. Die oben formulierte Isomerisierung kann somit mit Sicherheit ausgeschlossen werden: die Isolierung über das Hydrochlorid hat keinen Einfluß auf die Verteilung der Isomeren.



Ein eindeutiger Beweis, daß es sich bei der isolierten Verbindung tatsächlich um das Doppelbindungsisomere 45 handelt, läßt sich mit den üblichen spektroskopischen Methoden nicht erbringen. Eine Möglichkeit zur Strukturaufklärung des reinen Isomeren besteht in der Anwendung von paramagnetischen Verschiebungsreagenzien [92 - 96]. Da sich der Abstand des H-Atoms am sp^3-C-Atom vom Ringstickstoffatom in den Isomeren unterscheidet, sollte in der Anwendung von Verschiebungsreagenzien eine Möglichkeit zur Strukturaufklärung liegen. Da der Geometriefaktor f [97]

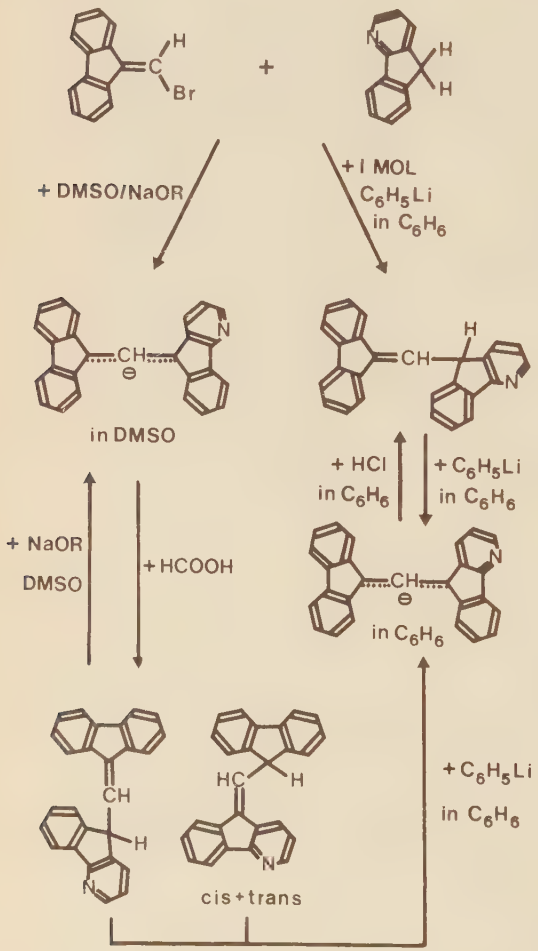
$$f = K \cdot \frac{3\cos^2\alpha - 1}{R^3}$$

der die Verschiebung der NMR-Signale bestimmt, nur unter bestimmten symmetriebedingten Voraussetzungen die oben genannte einfache mathematische Form annimmt, und weiterhin der räumliche Aufbau des zwischen Substrat und Verschiebungsreagenzes gebildeten Komplexes nicht bekannt ist, sind absolute Aussagen nicht möglich, jedoch kann man Entscheidungen über die relativen Entfernungen fällen, wenn man die Verschiebungen der Protonen am sp^3-C-Atom und am exocyclischen Fulven-C-Atom miteinander vergleicht. Gibt man zu einer Lösung des Isomeren in Chloroform wenig $Eu(fod)_3$* hinzu, so verschiebt sich das Signal des H-Atoms in 9-Stellung, das durch eine kleine allylische Kopplung eindeutig identifizierbar ist, stärker nach niederem Feld als das benachbarte olefinische Protonensignal. Damit kann man die Strukturen 43 und 44 ausschließen, dem Isomeren kommt somit die Struktur 45 zu. Dies wird durch die Anwendung von optisch aktiven, paramagnetischen Verschiebungsreagenzien [98] bestätigt, durch die sich die Existenz eines Antipodenpaares nachweisen läßt, wie es nur im Falle der Struktur (45) vorliegen kann. Bei Zugabe des optisch aktiven Komplexes Tris 3-(1-Hydroxy-2,2-dimethyl-propyliden)-D-campherato-europium-(III) sollte - bei Vorliegen eines Racemats - eine Aufspaltung der NMR-Signale erfolgen, da die entstehenden Komplexe diastereomer sind. Dies wird tatsächlich beobachtet, so daß damit die Struktur 45 für das isolierte Isomere gesichert ist.

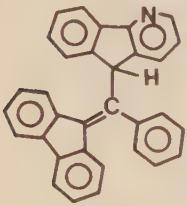
---

* $Eu(fod)_3$ = Tris-(1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octandion)-europium-(III)

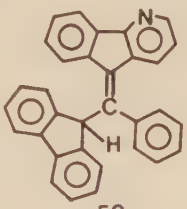
Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse der Umsetzung von Biphenylenvinylbromid mit 4-Azafluoren bzw. die Umwandlung der Reaktionsprodukte untereinander wie folgt darstellen:



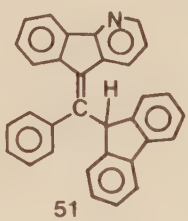
Die Umsetzung von 4-Azafluoren mit 1-Brom-1-phenyl-2,2-biphenylen-äthen in DMSO in Gegenwart von Natriummethylat führt in 48 proz. Ausbeute zu einem Gemisch tautomerer Propene 49 - 51 .



49



50



51

Die drei Isomeren sind durch die drei verschiedenen Singuletts bei relativ hohem Feld im NMR-Spektrum (Abb. 18) nachweisbar.

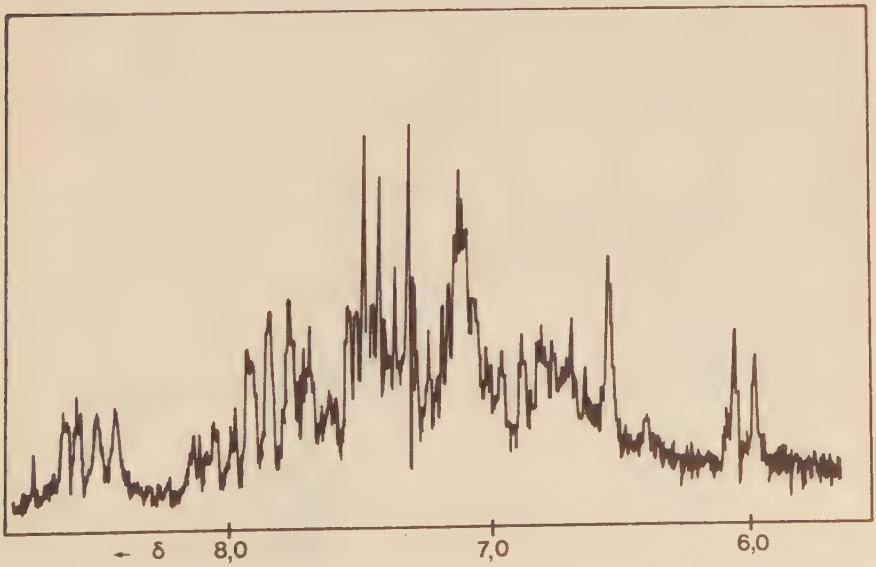
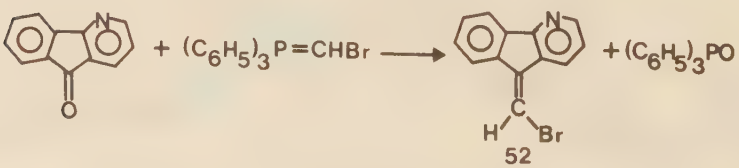


Abbildung 18. 100 MHz-NMR-Spektrum des Umsetzungsprodukts aus 4-Azafluoren und 1-Phenyl-1-brom-2,2-biphenylen-äthen in DMSO.

Wie im Falle der Umsetzung mit Biphenylenvinylbromid versuchten wir auch hier, durch Umsetzung der Komponenten in Benzol das Isomere (49) zu gewinnen. Überraschenderweise findet jedoch in Benzol selbst nach mehrstündigem Kochen keine Reaktion zwischen 4-Azafluorenyllithium und 1-Brom-1-phenyl-2,2-biphenylen-äthen statt. Diese verringerte Reaktivität führen wir auf den -M-Effekt des Phenylsubstituenten zurück. Die Überführung des Isomerengemisches in das Anion in benzolischer Lösung mit Phenyllithium liefert - im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung - nach der Protonierung ein Isomerengemisch, dessen Isomerenverteilung der des Ausgangsprodukts entspricht.

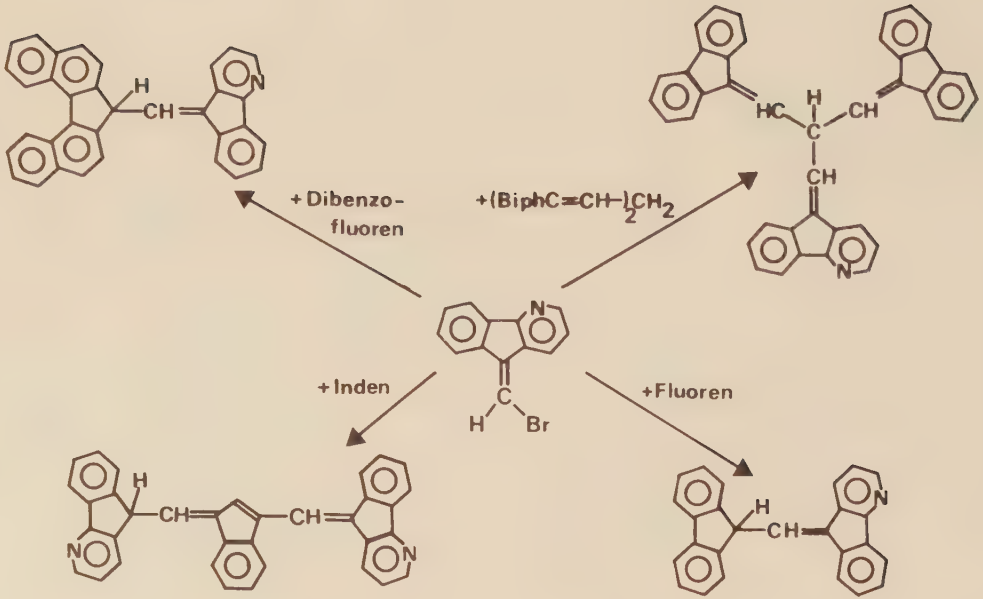
In Zusammenhang mit der Untersuchung der Umwandlung der verschiedenen Tautomeren 43 bis 45 wäre es natürlich von besonderer Bedeutung, nicht nur das Tautomere 45 , sondern auch die anderen Isomeren zu isolieren. Synthetischer Ausgangspunkt hierfür könnte das 9-Brommethylen-4-azafluoren (52) sein, mit dem eine Vielzahl von Azaanalogen hochacider Kohlenwasserstoffe zugänglich wären (siehe Formelschema (1)).

Analog zur Synthese von Biphenylenvinylbromid könnte das Bromvinyloge 52 auf zwei Wegen dargestellt werden:
1. Im Zuge einer WITTIG-Reaktion wird 4-Azafluorenon mit Brommethylen-triphenylphosphoran umgesetzt.

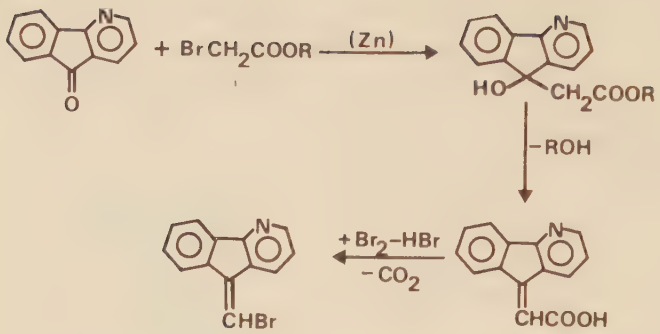


52

2. Das Bromvinyloge 52 kann über folgenden Syntheseweg gewonnen werden [99]:



Formelschema 1



52

Auf dem Weg 1 erhält man bei geringem Umsatz ein kompliziertes Produktgemisch, in dem das Bromvinyloge 52 nur in Spuren enthalten ist. Es konnte durch die Bildung eines roten Anions bei Zugabe des Rohprodukts zu einer Lösung von Fluoren in DMSO/NaOH nachgewiesen werden. Eine präparative Isolierung ist uns aber noch nicht gelungen. Die geringe Neigung der Carbonylgruppe des Azafluorenons zur Umsetzung mit dem Ylid erklären wir uns aus der verhältnismäßig geringen Polarität der Carbonylgruppe, die den Angriff des Carbonylkohlenstoffs auf die Methylengruppe des Ylids erschwert. Tab. 14 enthält die Differenz der HMO-Ladungsdichten von CO-Gruppen verschiedener Carbonylverbindungen.

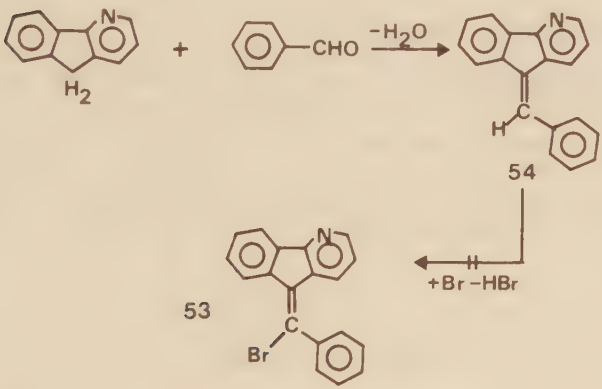
Substanz	q
Formaldehyd	0,89
Benzaldehyd	0,86
Benzophenon	0,85
Fluorenon	0,79
4-Azafluorenon	0,78

Tabelle 14. Differenzen der nach der HMO-Methode berechneten Ladungsdichten für verschiedene Carbonylverbindungen.

In dem Maße, wie die Ladungsdichte-Differenz vom Formaldehyd zum 4-Azafluorenon abnimmt, vermindert sich die Reaktivität dieser Verbindungen bei WITTIG-Reaktionen.

Auch auf dem Weg 2 konnte das Bromvinyloge 52 nicht erhalten werden. Bereits die REFORMATZKI-Reaktion, die beim Fluorenon noch ganz glatt verläuft, erwies sich als nicht realisierbar. Selbst nach mehrtätigem Kochen konnte neben dem Ausgangsketon außer harzigen Produkten keine definierte Verbindung isoliert werden.

Neben dem Bromvinylogen 52 wurde die Synthese des Phenylvinylbromids 53 angestrebt.



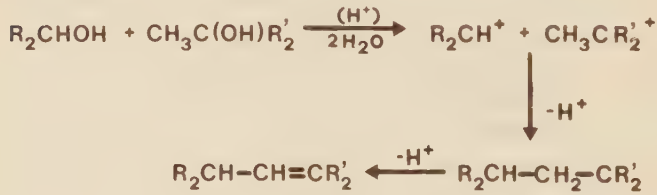
Während die Umsetzung von 4-Azafluorenon mit Benzaldehyd [100] in guten Ausbeuten zum entsprechenden 9-Benzyliden-4-azafluoren (54) führt, gelang die Bromierung zu 53 nicht. Anstelle einer elektrophilen Bromaddition an die exocyclische Doppelbindung bildete sich eine unlösliche N-Brom-Additionsverbindung, wodurch eine Weiterreaktion verhindert wurde.

4.5. Weitere Synthesen

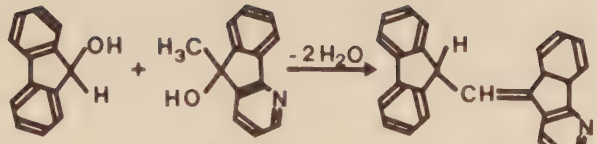
Neben den Umsetzungen von Carbanionen mit Formamidiniumsalzen bzw. Bromvinyl-Derivaten acider Kohlenwasserstoffe sind weitere Synthesewege zur Darstellung hochacider azaisologer Kohlenwasserstoffe denkbar, die - im Gegensatz zu ersteren - nicht über carbanionische Zwischenstufen verlaufen. Bei diesen Synthesen würde die Bildung von Tautomerengemischen, die ja eine Folge der Protonierung dieser Zwischenstufen ist, vermieden; diese Perspektive veranlaßte uns zu den in diesem Abschnitt beschriebenen Syntheseversuchen.

4.5.1. WAWZONEK-Kondensation [101]

Die Wawzonek-Kondensation ist von KUHN und Mitarbeitern [102] zur Darstellung einer Reihe acider Kohlenwasserstoffe herangezogen worden. Die Reaktion nimmt folgenden Verlauf:

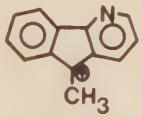


Dementsprechend entstehen bei dieser Umsetzung keine Doppelbindungsisomeren; die Doppelbindung bildet sich jeweils zur Methylcarbinol-Komponente hin aus. Setzt man bei der Kondensation 9-Hydroxy-fluoren und 9-Methyl-9-hydroxy-4-azafluoren (55) (durch Umsetzung von 4-Azafluorenon und Methylmagnesiumjodid gewonnen) als Reaktanden ein, so sollte das Isomere 56 anfallen:



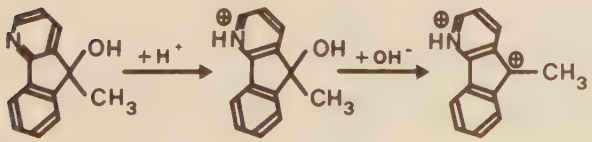
55 56

Dieses Tautomere (bzw. dessen cis-trans-Gemisch) ist auf anderem Wege nicht zugänglich und wäre in Hinblick auf die Untersuchung der Tautomerenumwandlung innerhalb dieser Substanzklasse von Interesse.
Wegen des im 4-Azafluorenyl-methyl-carbinol (55) enthaltenen basischen Zentrums, führte diese Umsetzung jedoch nicht zu dem gewünschten Produkt 56 . Offensichtlich bildet sich unter den üblichen Bedingungen der WAWZONEK-Kondensation (Eisessig/HCl) anstelle des Kations 57 zunächst die N-protonierte Form 58 , deren Überführung



57

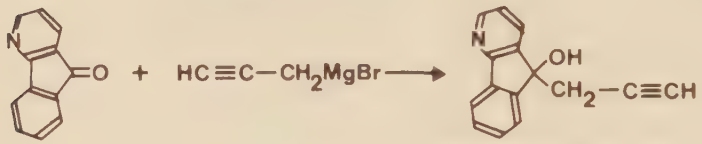
in das Dikation 59 mit einem kationischen Zentrum am C-9 stark erschwert sein dürfte.



58 59

4.5.2. Synthese über Pentin-1,5-diole [102]

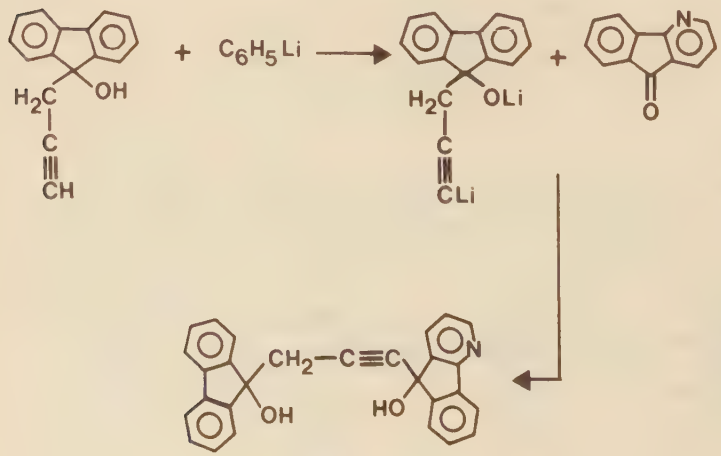
Die Umsetzung von 4-Azafluorenon mit Propargylmagnesiumbromid in Äther führt in fast quantitativer Ausbeute zum entsprechenden Carbinol 60 .



60

Abb. 19 zeigt das NMR-Spektrum des Carbinols. Infolge des asymmetrischen C-9-Atoms sind die beiden Protonen der CH_2-Gruppe diastereotrop und bilden gemeinsam mit dem Acetylenproton ein ABX-Spinsystem.

Ganz entsprechend läßt sich die Dilithium-Verbindung des 9-[Propin-(1)-yl]-9-hydroxy-fluorens in das Pentindiol 61 überführen.



61

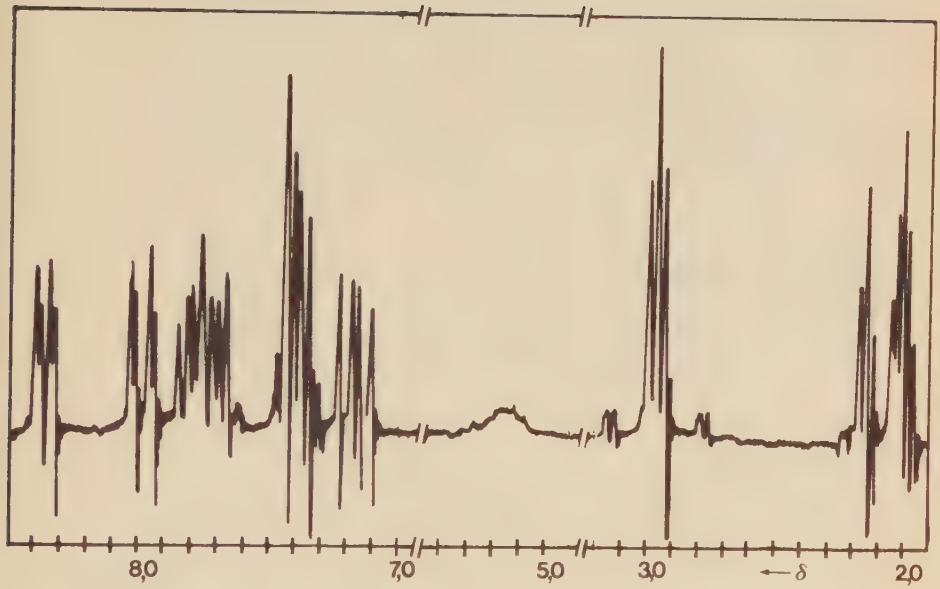


Abbildung 19. 100 MHz-NMR-Spektrum von 9-Hydroxy-9-[propin-2-yl]-4-azafluoren (60)

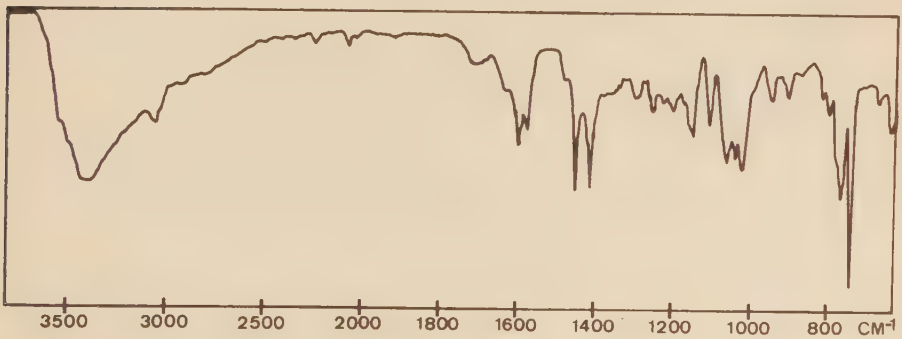
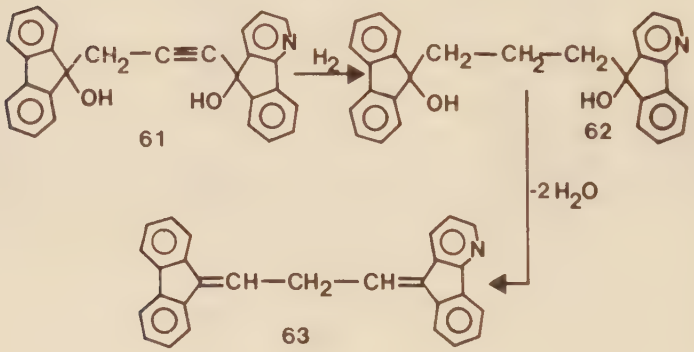


Abbildung 20. IR-Spektrum (in KBr) von 1-[9-Hydroxy-4-azafluorenyl-(9)]-3-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-propin-(1) (61)

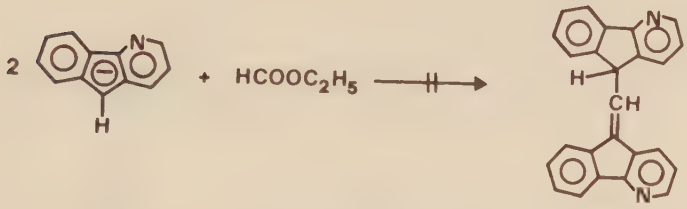
Das IR-Spektrum des Pentindiols 61 (Abb. 20) zeigt neben zwei Banden bei 1415 und 1455 cm^{-1}, die charakteristisch für das 4-Azafluorensystem sind, bei 2240 cm^{-1} die C=C-Valenzschwingung. Die Hydrierung des Pentindiols mit Platindioxid in Äthanol liefert in guten Ausbeuten das Pentandiol 62 , eine "ideale" Vorstufe für das entsprechende Azaisologe 1,4-Pentadien 63 .



Die doppelte Wasserabspaltung aus dem Pentandiol in Eisessig/Schwefelsäure ist uns jedoch bisher ebenfalls nicht gelungen; möglicherweise verhindert wiederum die eintretende Protonierung des Ringstickstoffs die Abspaltung der OH-Gruppe in 9-Stellung des 4-Azafluorensystems. Auch bei Variation der Dehydratisierungsbedingungen (Acetanhydrid/Wasser, Acetanhydrid/HCl, Schmelzen in Oxalsäure [103], Umsetzung mit Oxalylchlorid u.a.) wird das Pentadien allenfalls in Spuren gebildet und entzieht sich somit einer Darstellung im präparativen Maßstab.

4.5.3. Umsetzung mit Ameisensäureäthylester

Zur Synthese des Propens 40

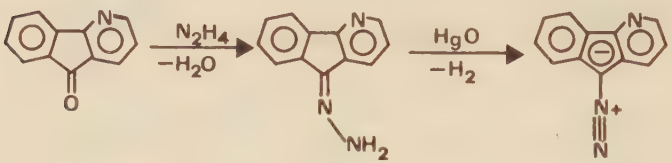


40

wurde 4-Azafluorenyl-lithium in Benzol mit Ameisensäureäthylester umgesetzt. Im Gegensatz zur Umsetzung des Fluorenyllithiums [102] tritt unter diesen Bedingungen beim Azaisologen auch nach 24-stündigem Erhitzen keine Reaktion ein. Offenbar ist die Basizität am C-9 im Azafluorenylanion gegenüber dem Fluorenylanion durch den Abzug negativer Ladung zum Ringstickstoff soweit erniedrigt, daß ein Angriff des Anions auf den Carbonylkohlenstoff des Ameisensäureäthylesters nicht mehr erfolgen kann. Das eingesetzte 4-Azafluoren wurde nach Aufarbeitung des Ansatzes unverändert zurückgewonnen.

4.5.4. Synthese von Azaisologen des Fluoradens

Die Umsetzung von 4-Azafluorenon mit Hydrazin und die anschließende Oxydation des Hydrazons 65 mit Quecksilberoxid liefert in guten Ausbeuten ein hellrotes Produkt.



64 65

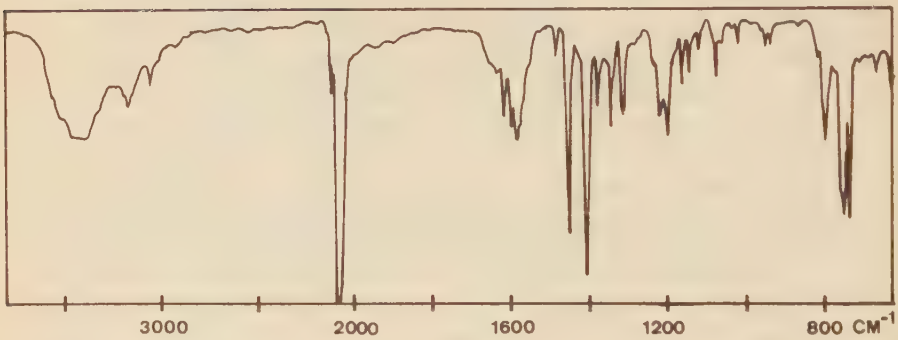
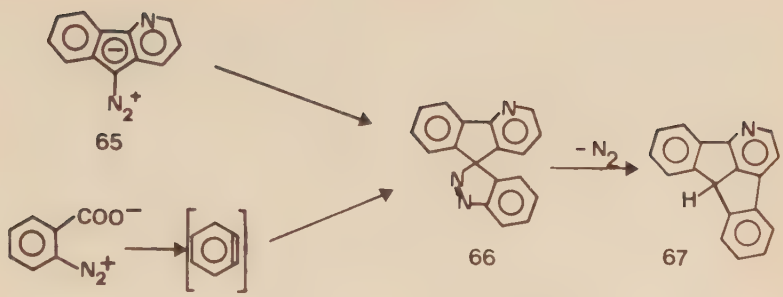


Abbildung 21. IR-Spektrum (in KBr) des 9-Diazo-4-azafluoren (65).

Das IR-Spektrum (Abb. 21) dieser Verbindung weist neben den für das 4-Azafluorensystem charakteristischen Banden bei 1405 und 1450 cm^{-1} eine starke Bande im Dreifachbindungsbereich bei 2080 cm^{-1} auf, wodurch die Struktur des 9-Diazo-4-azafluorens (65) eindeutig bewiesen ist.



Die Umsetzung von 9-Diazo-4-azafluoren (65) mit Dehydrobenzol liefert ein kompliziertes Reaktionsgemisch, aus dem sich durch sorgfältigste chromatographische Trennung, das durch 1,3-dipolare Cycloaddition gebildete Spiro-[4-azafluoren-9,3'-indazol] (66) in 8-proz. Ausbeute abtrennen läßt. Das NMR-Spektrum (Abb. 22) der Verbindung 66 zeigt bei tiefstem Feld das Doppeldublett des Protons am C-3 und bei δ = 8,05 das Signal des Protons am C-5 des 4-Azafluoren-systems. Das Signal bei δ = 8,3 ordnen wir dem Proton am C-7' des Indazolsystems zu, das neben einer ortho-Kopplung von J = 8 Hz weitere Aufspaltungen durch Kopplung mit dem meta- und para-ständigen Proton zeigt. Das Signal bei höchstem Feld entspricht dem H-Atom am C-4' des Indazolsystems, das durch den Ringstrom des nahezu senkrecht stehenden Azafluorensystems nach hohem Feld verschoben ist.

Die Thermolyse der Spiro-Verbindung (66) in siedendem ortho-Dichlorbenzol unter Reinststickstoff ergibt wiederum ein kompliziertes Gemisch, das in DMSO/NaOH ein Carbanion bildet (λ_{max} = 560 nm), wie es für ein azaisologes Fluoradenyl-anion zu erwarten ist. Die weitere Aufarbeitung lieferte jedoch nach zweifacher Sublimation und anschließender Umkristallisation bisher noch kein analysenreines und DC-einheitliches Azafluoraden (67).

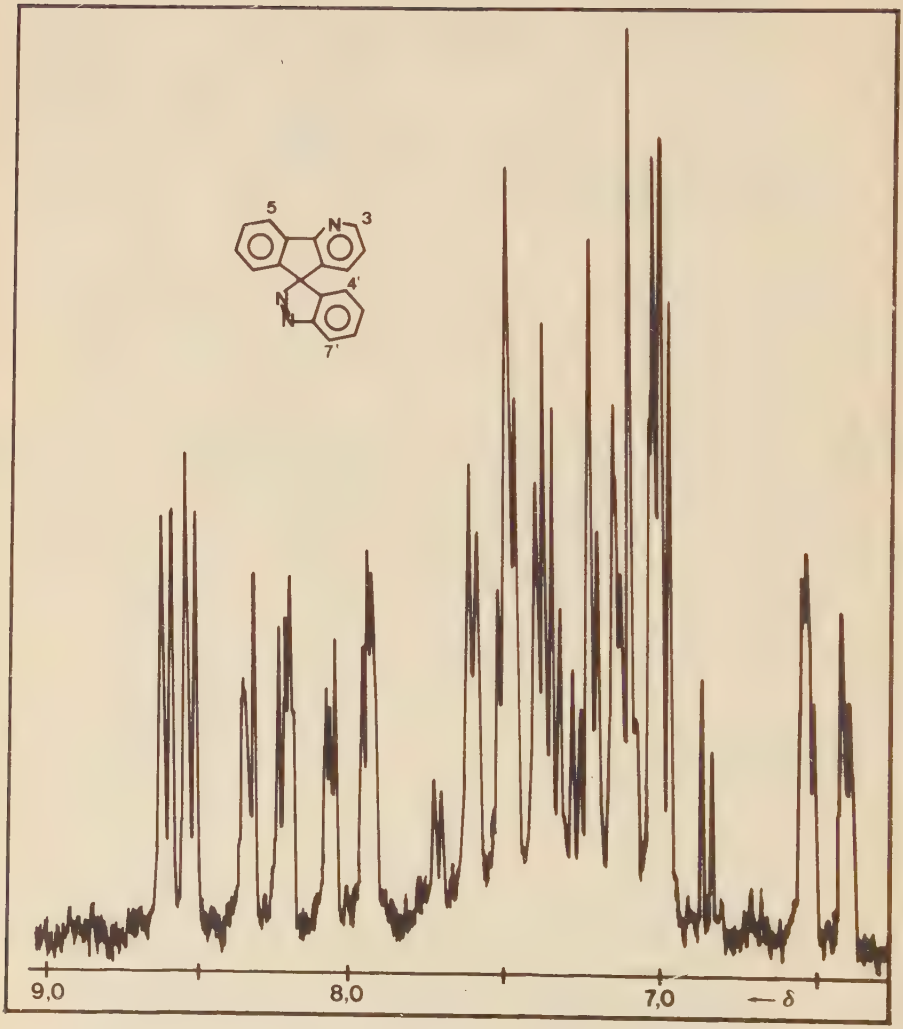


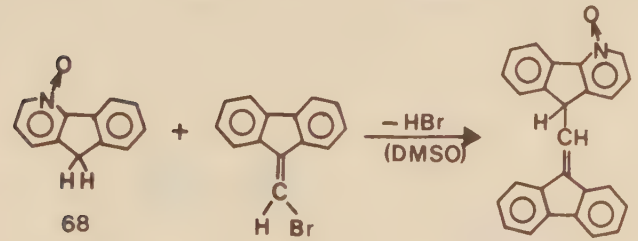
Abbildung 22. 60 MHz-NMR-Spektrum von Spiro-[4-azafluoren-9,3'-indazol] (66).

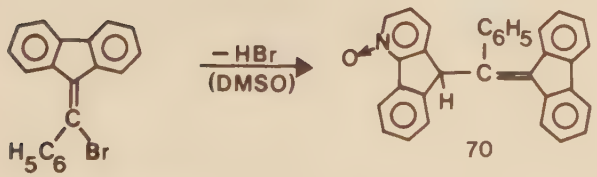
4.5.5. Darstellung der N-Oxide azaisologer hochacider Kohlenwasserstoffe

Die Überführeung des 4-Azafluorens und seiner hochaciden Abkömmlinge in die entsprechenden N-Oxide durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig nach OCHIAI [104] lag aus rein präparativen Gründen nahe, aber auch der Einfluß der N-Oxid-Gruppierung auf Acidität und Solvatations-wechselwirkung verdiente nach unserer Meinung Interesse.

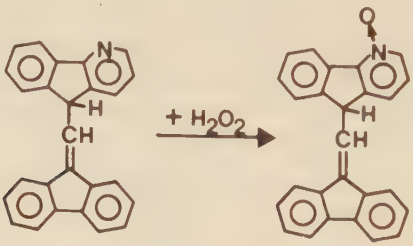
Die Synthese hochacider Verbindungen mit Azafluoren-N-oxid-Gruppierungen kann nun auf zwei Wegen in Angriff genommen werden:

(1) 4-Azafluoren-N-oxid (68) kann z.B. mit Biphenylen-vinylbromid oder 1-Brom-1-phenyl-2,2-biphenylen-äthen in DMSO in Gegenwart starker Basen umgesetzt werden:

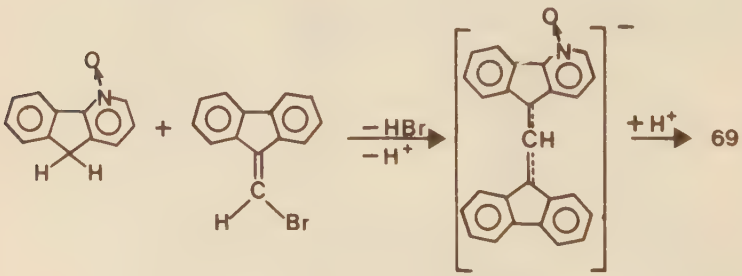




(2) die bereits synthetisierten Azaisologen hochacider Kohlenwasserstoffe können durch Oxydation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig in die N-Oxide überführt werden:



Auf beiden Synthesewegen haben wir orientierende Versuche durchgeführt. Über den zuerst genannten Weg gelang uns durch Umsetzung von Biphenylenvinylbromid mit 4-Azafluoren-N-oxid in DMSO in Gegenwart von Natriummethylat die Synthese einer Verbindung, der aufgrund des Massenspektrums die Struktur **69** zukommt.



Hierfür sprechen weiterhin die N-O-Schwingungen bei 1240 und 1280 cm^{-1} im IR-Spektrum (Abb. 23).
Der acide Charakter der Verbindung 69 wird durch die kräftig dunkelblaue Anionfarbe in DMSO/NaOH bestätigt. Gegenüber dem Anion des Bisbiphenylenpropens ist das längstwellige Absorptionsmaximum (Abb. 24) um 7 nm nach

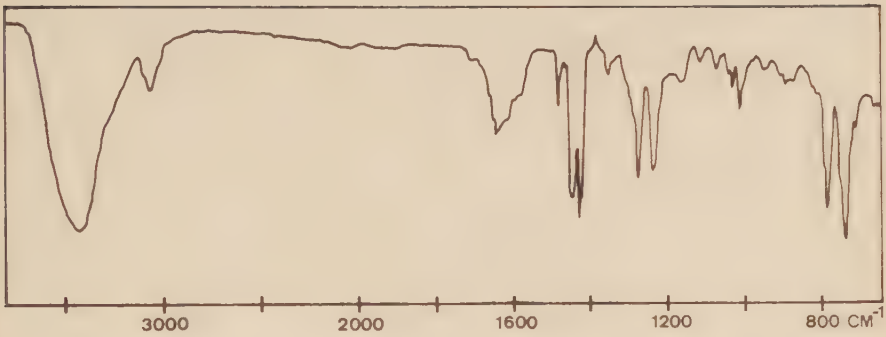
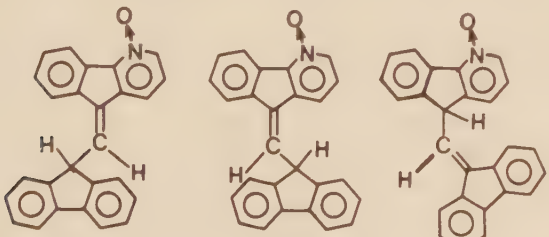


Abbildung 23. IR-Spektrum (in KBr) der Verbindung 69

längeren Wellenlängen verschoben, was wir auf die Vergrößerung des Chromophors durch das zusätzliche Sauerstoff atom zurückführen. Da das Propen 69 durch Protonierung des entsprechenden Anions entsteht, ist die Bildung der tautomeren Propene möglich (71-73).



71 72 73

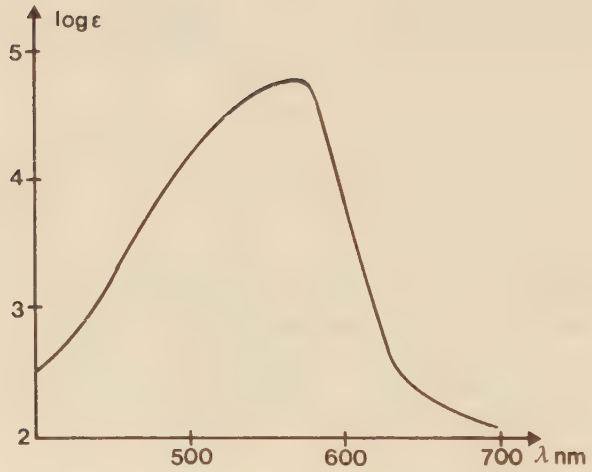


Abbildung 24. VIS-Spektrum der Verbindung 69 in DMSO/$NaOC_2H_5$.

Eine genauere Untersuchung der Tautomerenmischung scheiterte jedoch an der geringen Löslichkeit der Verbindung, die die Aufnahme von NMR-Spektren bisher unmöglich machte.

In entsprechender Weise erhielten wir durch Umsetzung von 4-Azafluoren-N-oxid und 1-Brom-1-phenyl-2,2-biphenylenäthen in DMSO mit Natriummethylat ein weißes Produkt, dessen IR- (Abb. 25) und Massenspektrum die Struktur 70 beweist.

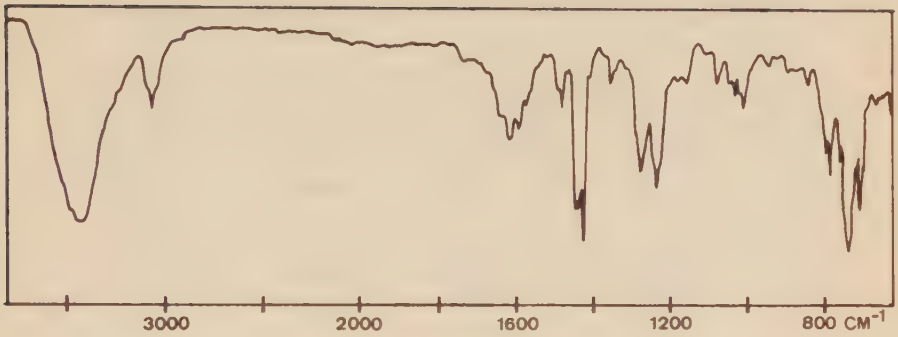


Abbildung 25. IR-Spektrum (in KBr) der Verbindung (70).

Die Acidität dieser Verbindung zeigt sich bei der Bildung eines blauen Anions in DMSO/NaOH (Abb. 26).

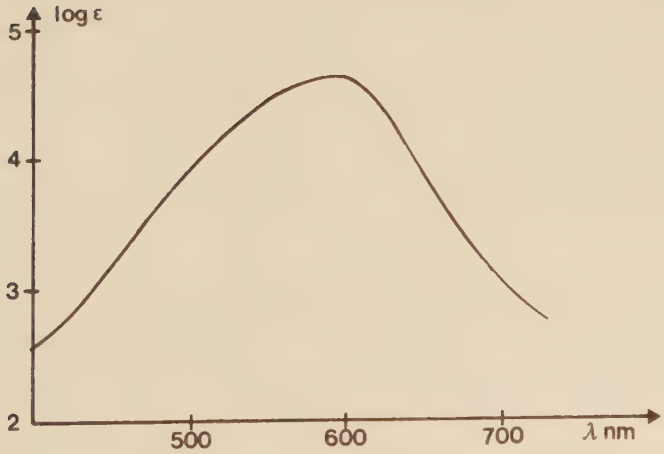
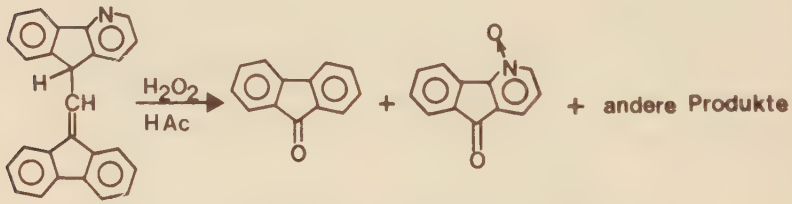


Abbildung 26. VIS-Spektrum der Verbindung 70 in DMSO/$NaOC_2H_5$.

Eine genauere Untersuchung der Tautomeren mit Hilfe der NMR-Spektroskopie scheitert wiederum an der ungenügenden Löslichkeit der Verbindung.

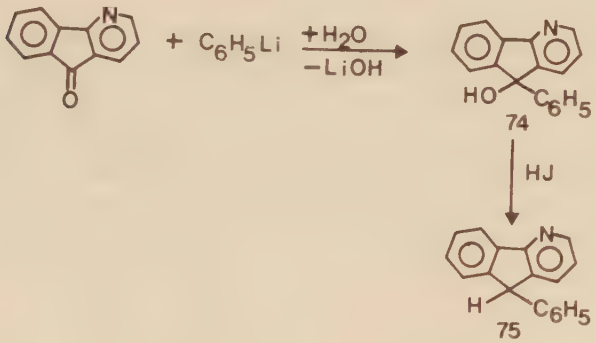
Entsprechende Versuche auf dem zweiten vorgeschlagenen Weg ergaben, daß unter den Reaktionsbedingungen ein Abbau der Moleküle erfolgt, höchstwahrscheinlich durch Angriff des Oxydationsmittels auf die Alkenbrücke. So ließen sich im Falle des Propens 45 unter den zahlreichen Reaktionsprodukten Fluorenon und 4-Azafluorenon-N-oxid (74) eindeutig identifizieren.



45 74

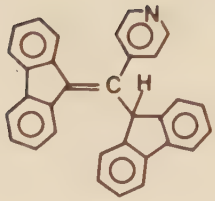
4.5.6. Synthese weiterer heteroisologer hochacider Kohlenwasserstoffe

Durch Umsetzung von 4-Azafluoren mit Phenylithium und anschließende Reduktion des Carbinols 74 mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure wurde 9-Phenyl-4-azafluoren (75) dargestellt.



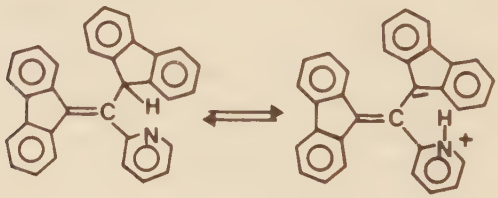
Die Acidität des 9-Phenyl-4-azafluoren ist von besonderem Interesse, da der entsprechende Kohlenwasserstoff 9-Phenylfluoren als Bezugspunkt der Aciditätsskala der aciden Kohlenwasserstoffe dient und somit ein Vergleich beider pK-Werte einen direkten Aufschluß über den Einfluß des N-Atoms auf die Acidität gibt.

Neben der Einführung eines Stickstoffatoms in das Fluoren durch Übergang zum Azafluorensystem ist der Ersatz von CH-Brücken durch Heteroatome auch in anderen Positionen der hochaciden Kohlenwasserstoffe denkbar. Eine dieser Möglichkeiten besteht im Ersatz des 2-Phenylringes im 1,3-Bisbiphenylen-2-phenyl-propen durch einen Pyridinring 76 .



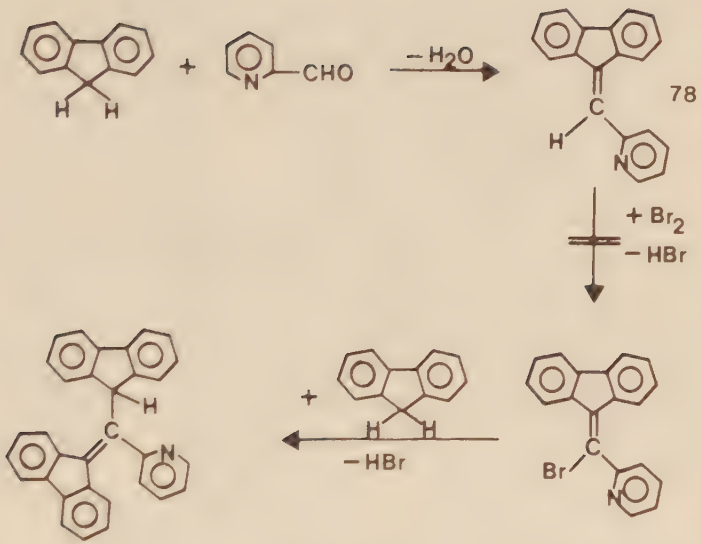
76

Die Synthese gerade dieser Verbindung wäre deshalb von Interesse, weil im 1,3-Bisbiphenylen-2-[pyridyl-(2)]-propen (77) aus sterischen Gründen eine starke Annäherung des aciden H-Atoms am C-9 an den Pyridinstickstoff möglich ist, wobei unter Bildung eines 6-gliedrigen Ringes eine C-H-N-Brückenbindung mit nahezu idealer Anordnung der beteiligten Atome entstehen könnte.



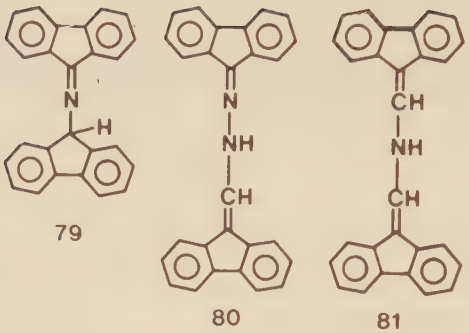
77

Zur Synthese dieser Verbindung wurde zunächst 2- bzw. 4-Pyridin-carbaldehyd mit Fluoren in Äthanol in Gegenwart von Natriummethylat zum 9-[Pyridyl-(2)-methylen]-fluoren (78) bzw. 9-[Pyridyl-(4)-methylen]-fluoren (79) umgesetzt. Auf diesem Wege ergeben sich - ohne Bildung von Nebenprodukten in nennenswertem Umfang - die gewünschten Produkte in guten Ausbeuten, im Gegensatz zu der von BUU-HOI [105] beschriebenen Methode.



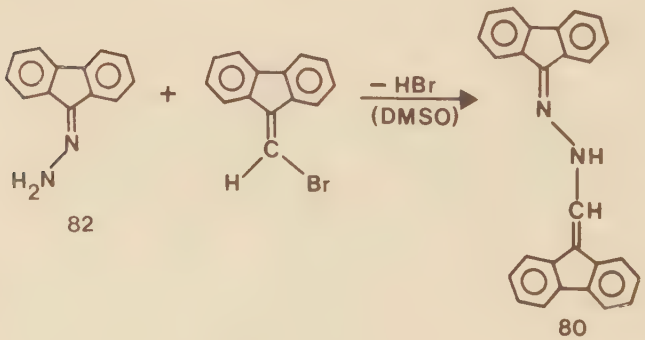
Die anschließende Bromierung beider Verbindungen unter den verschiedensten Bedingungen führte jedoch nicht zu den gewünschten Dibromiden, sondern - ähnlich der Bromierung von 9-Benzal-4-azafluoren (54) zu unlöslichen N-Bromadditionsprodukten, deren Bildung eine Umsetzung zu den entsprechenden "echten" Dibromadditionsprodukten verhindert.

Eine andere Möglichkeit der Einführung von N-Funktionen bestünde in dem Ersatz von CH-Gruppen durch N-Atome in die Propen- oder Pentadien-Brücken. KUHN und Mitarbeiter [106] haben bereits eine ganze Reihe solcher Verbindungen (z.B. 79-81) dargestellt und insbesondere deren paramagnetischen Oxydationsprodukte EPR-spektroskopisch untersucht.



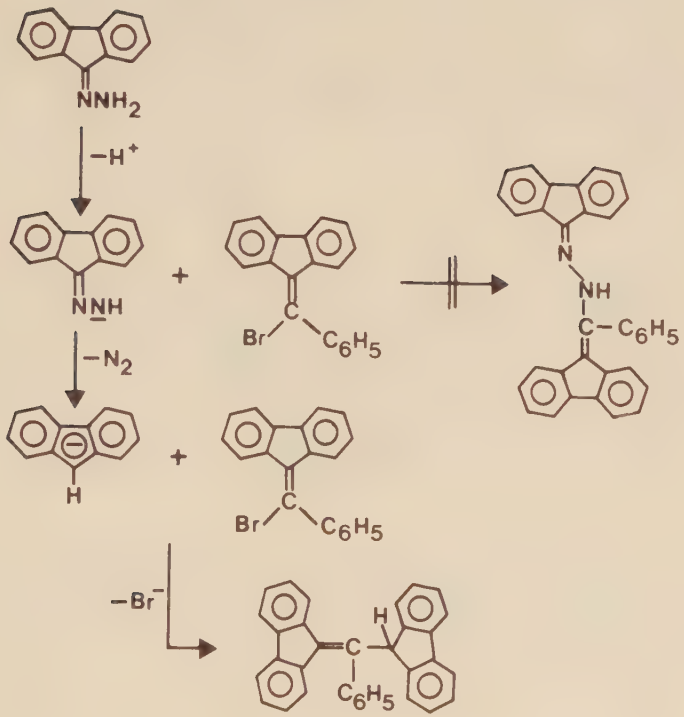
79 80 81

(80) konnte von uns in 57 proz. Ausbeute durch einfache Umsetzung von Fluorenonhydrazon (82) mit Biphenylen-vinylbromid in DMSO/Natriummethylat dargestellt werden.



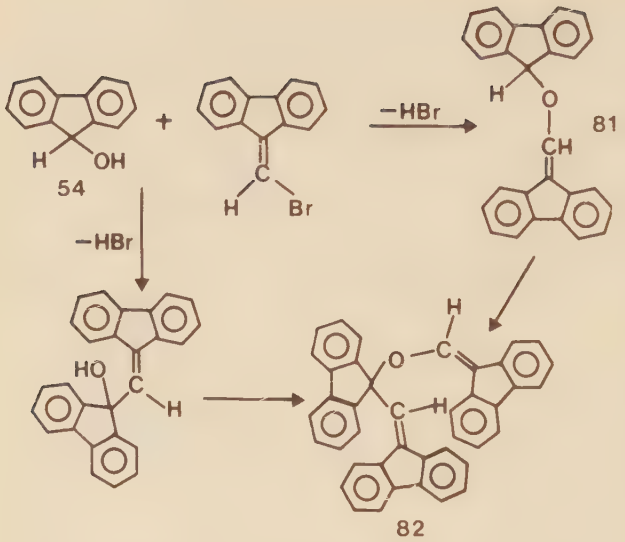
82 80

Die Übertragung dieser Reaktion auf 1-Brom-1-phenal-2,2-biphenylen-äthen ist jedoch nicht möglich, da dieses Bromvinyloge eine geringere Reaktivität besitzt und unter den Reaktionsbedingungen die Kupplungsreaktion mit der Stickstoffabspaltung aus dem Hydrazonanion konkurriert Bildung von 1.1.3.3-Bisbiphenylen-2-phenyl-propen (5) .



5

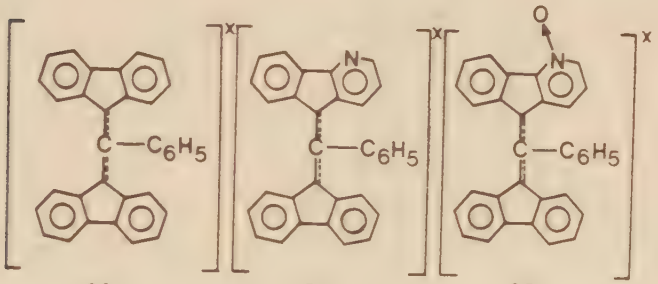
Neben dem Einbau von Stickstoffatomen in die Propenbrücke haben wir u.a. auch den Einbau von Sauerstoff in diese Kette angestrebt. Wegen der elektronischen Eigenschaften des Sauerstoffs sind aber nur bei einer geraden Zahl von Brückengliedern acide Verbindungen zu erwarten. Zur Synthese von 81 wurde 9-Hydroxyfluoren (54) mit Biphenylenvinylbromid in DMSO in Gegenwart von Natriummethylat umgesetzt.



Aus dem komplizierten Produktgemisch ließ sich jedoch nur eine hellrote Substanz isolieren, der aufgrund des Massenspektrums die Struktur 82 zukommt.

4.5.7. Freie Radikale aus azaanalogen hochaciden Kohlenwasserstoffen

Durch Oxydation der entsprechenden Carbanionen in DMSO mit wäßriger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung wurden die Radikale 84 und 85 als Beispiele N-analoger Radikale des KOELSCHschen Radikals 83 hergestellt.



83 84 85

Die erhaltenen Radikale lassen sich nur sehr verlustreich umkristallisieren, wobei eine teilweise Zersetzung unter Aufnahme von Luftsauerstoff - gegen den diese Radikale (wie auch 83) in Lösung nicht unempfindlich sind - eintritt. So war eine analysenreine Darstellung bisher noch nicht möglich. Im festen Zustand sind die Radikale gegenüber Sauerstoff äußerst stabil und zeigen noch nach einem Jahr starke EPR-Absorptionssignale. Während aber das EPR-Spektrum des KOELSCHschen Radikals (83, Abb. 27) in benzolischer Lösung eine Hyperfeinstruktur zeigt, lassen sich die Absorptionssignale der heteroanalogen Radikale (Abb. 28) nicht auflösen.

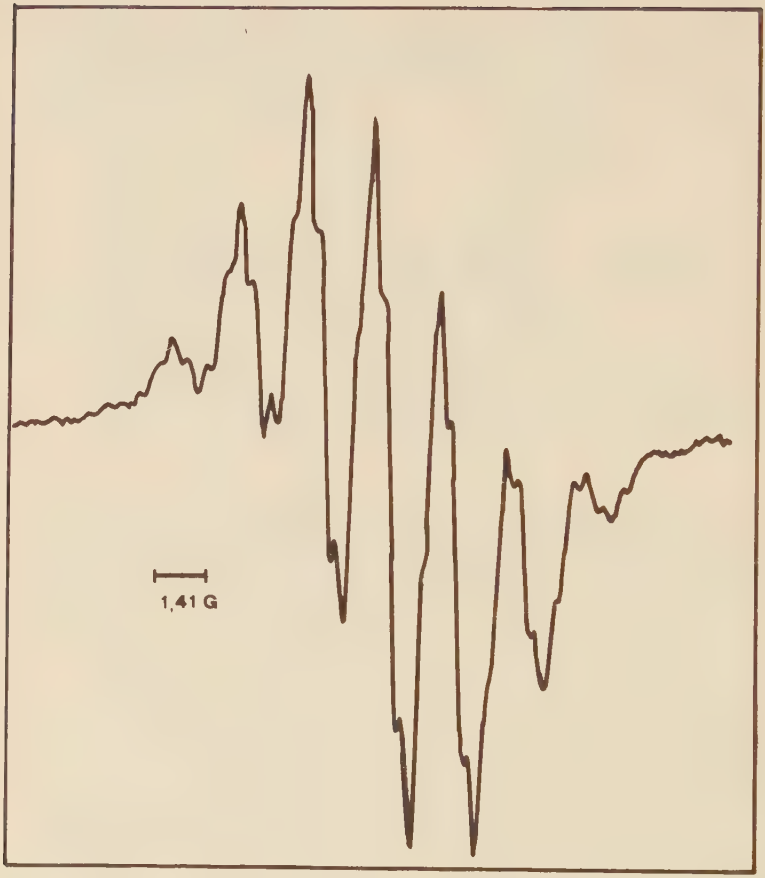


Abbildung 28. EPR-Spektrum (in Benzol) von 1,3-Bis-biphenylen-2-phenyl-allyl (83).

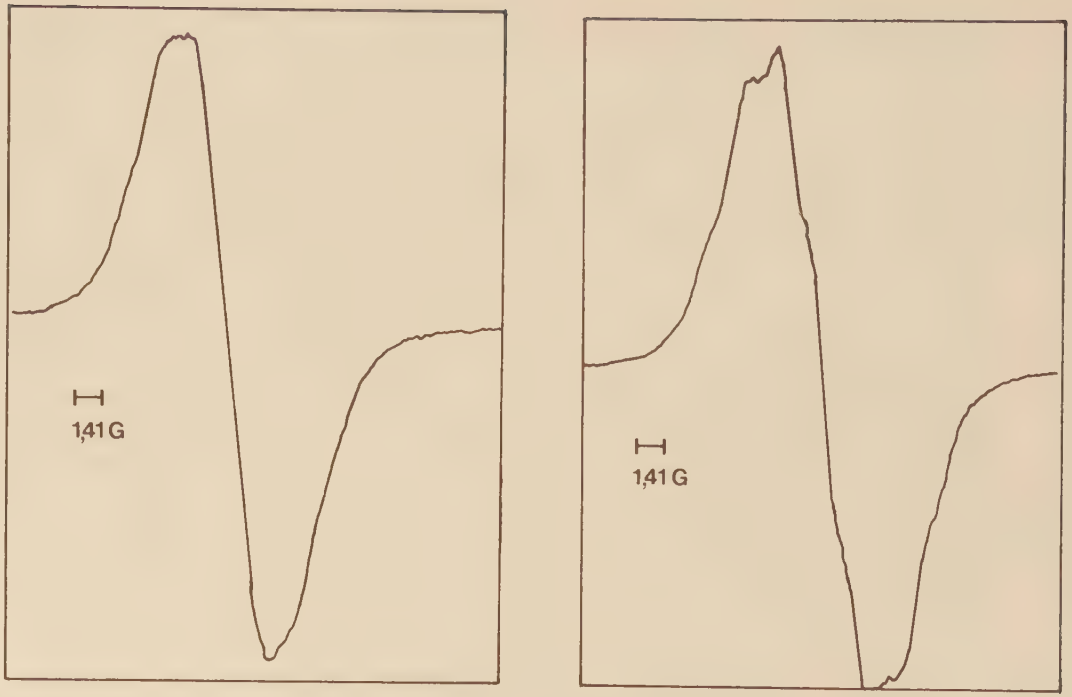
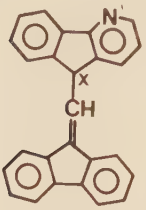
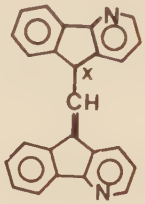


Abbildung 28. EPR-Spektren (in Benzol) der Radikale 85 (links) und 84 (rechts).

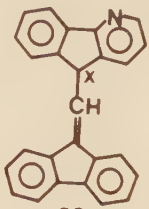
Eine eingehende Untersuchung dieser und anderer Radikale, wie z.B. der Radikale 86-88 ist geplant.



86



87



88

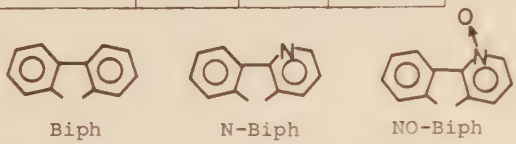
5. Eigenschaften der dargestellten Verbindungen

5.1. Anionspektren

Die Ergebnisse der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchung der Carbanionen aus Azaisologen acider Kohlenwasserstoffe in DMSO in Gegenwart von überschüssigem Natriummethylat sind in Tab. 15 zusammengestellt.

Neutralsäure	λ_{max}	log ε	$m_o - m_u$ (ß)
Fluoren	516	3,0	0,99
4-Azafluoren	513	1,17	0,90
4,5-Diazafluoren	534	2,86	0,85
1,8-Diazafluoren	510	2,89	0,99
BiphC=CH-CHBiph	559	5,05	0,73
N-BiphCH-CH=CBiph	558,5	5,00	0,80
N-BiphCH-CH=C	556	4,99	0,72
NO-BiphCH-CH=CBiph	565	4,77	0,23
BiphC=CP-CHBiph	600	4,65	0,62
N-BiphC=CP-CHBiph	595	4,66	0,67
(NO-Biph)C=CP-CHBiph	593	4,63	0,23
BiphC=CH-CH_2-CH=CBiph	634	5,36	0,58
Biph-C=N-NH-CH=CBiph	601	4,88	0,58
9-Phenyl-4-azafluoren	525	3,17	0,85
9-Phenylfluoren	521	4,41	0,93

Abkürzungen:



Biph N-Biph NO-Biph

Tabelle 15. VIS-Spektren der Carbanionen aus Azaisologen hochacider Kohlenwasserstoffe.

Die Aufnahme des Anionspektrums von 4-Azafluoren-N-oxid in DMSO erwies sich als nicht möglich, da unter den gewählten Bedingungen offenbar eine Sekundärreaktion unter Abbau des Anions eintritt. In anderen Lösungsmitteln ist die quantitative Aufnahme des Anionenspektrums deshalb nicht gelungen, weil in diesen Systemen keine vollständige Dissoziation eintritt.

Der Vergleich der Absorptionsmaxima (siehe Tab. 15) zeigt, daß der Ersatz einer CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom sowohl bei den Grundkörpern (Abb. 3) als auch bei den Anionen der hochaciden Abkömmlinge erwartungsgemäß kaum einen Einfluß auf die Lage des Absorptionsmaximum hat. Dagegen zeigen die Anionen der entsprechenden N-Oxid-Derivate stärkere Abweichungen, da diese Verbindungen zu den Kohlenwasserstoff-anionen nicht mehr isoelektronisch sind.

5.2. Bestimmung der pK-Werte

Einer der Ausgangspunkte der vorliegenden Arbeit war die Frage nach dem Einfluß von Heteroatomen auf die Acidität CH-acider Verbindungen. Zur Beantwortung dieser Frage wurden die pK-Werte der Grundkörper in DMSO/Äthanol/Natriumäthanolat mit Hilfe der H^--Technik bestimmt:

Neutralsäure	pK	$\Delta m(\beta)$	$\Sigma(1-q_j)^2$
Fluoren	22,4[107)]	1,52	0,154
4-Azafluoren	19,5	1,53	0,184
4,5-Diazafluoren	18,7	1,54	0,209
1,8-Diazafluoren	15,7	1,49	0,297
9-Phenylfluoren	19,6		
9-Phenyl-4-azafluoren	16,6		

Tabelle 16. pK-Werte von Azaisologen des Fluorens bzw. 9-Phenyl-fluorens.

Der pK-Wert von 4,5-Diazafluoren konnte mit Hilfe dieser Technik nicht bestimmt werden, da das Anion zwar bei geringen Äthanolkonzentrationen in DMSO, wie sie bei der Messung der reinen Anionenspektren vorliegen, beständig ist, jedoch bei höheren Äthanolkonzentrationen - wahrscheinlich infolge einer Sekundärreaktion - die Anionfarbe nur kurzzeitig auftritt. Daher wurde der pK-Wert dieser Verbindung indirekt durch Messung des Gleichgewichts

$$R_1^- + R_2H \rightleftharpoons R_1H + R_2^-$$

bestimmt. Als Vergleichssäure R_1H diente 9-Fluorenylidermethyl-1,2,7,8-dibenzo-fluoren (pK = 16.0).

Vergleicht man in der Reihe Fluoren, 4-Azafluoren, 4,5-Diazafluoren und 1,8-Diazafluoren die pK-Werte mit den Ergebnissen der HMO-Theorie, so findet man einen überproportionalen Anstieg der Acidität gegenüber den theoretisch erwarteten Werten. Für diese signifikante Abweichung können mehrere Ursachen verantwortlich sein:

(1) Das HMO-Modell beschreibt den Einfluß des Stickstoffatoms auf die Gesamtelektronenenergie der Neutralsäure und des konjugierten Anions nicht richtig. Die Rechnungen nach dem HMO-Modell besitzen - wegen der vorgenommenen drastischen Vereinfachungen - nur qualitativen Charakter. Hiergegen spricht jedoch, daß im Bereich der hochaciden Kohlenwasserstoffe Abweichungen zwischen Theorie und Experiment von mehreren pK-Einheiten nur bei sterisch stark behinderten Systemen auftreten.

(2) Durch den Einfluß des Stickstoffatoms wird der Solvatationsterm der freien Reaktionsenthalpie gegenüber den Kohlenwasserstoffen drastisch verändert. In diesem Fall sollte - setzt man die BORNsche Gleichung in erster Näherung als

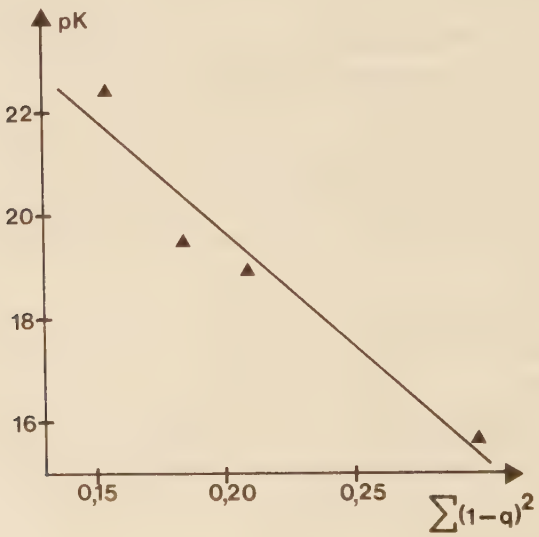
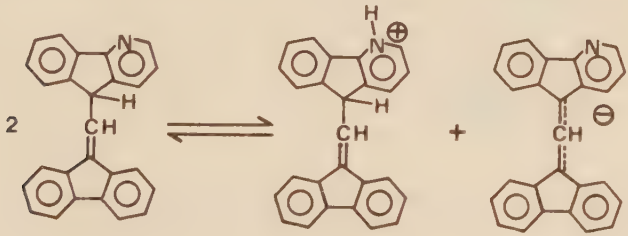


Abbildung 30. Zusammenhang zwischen pK-Wert und E_{solv} nach BORN.

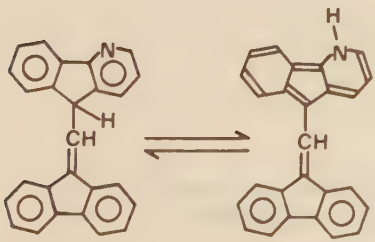
gültig voraus - zwischen dem pK-Wert und der Summe der quadrierten Nettoladungen in den Anionen ein linearer Zusammenhang bestehen. Abb. 30 zeigt diese Abhängigkeit.

Ein Zusammenhang ist eindeutig zu erkennen, obwohl die angedeutete Linearität bei nur 4 Meßpunkten nicht zwingend ist. Eine eingehendere Untersuchung dieser Frage ist geplant.

Das Verhalten der hochaciden Azaisologen in DMSO weicht von denen der Grundkörper entscheidend ab, so tritt beim einfachen Auflösen dieser Verbindungen in reinem DMSO bereits nach wenigen Sekunden die entsprechende Anionenfarbe auf. Quantitative Messungen zeigen, daß sich das entsprechende Gleichgewicht erst nach mehreren Stunden einstellt. Da nur das dem Anion entsprechende Absorptionsmaximum auftritt, läuft offensichtlich die intermolekulare Protonenübertragungsreaktion (8) ab, während die intramolekulare Bildung des NH-Isomeren 89, für das ein Absorptionsmaximum im Sichtbaren Spektralbereich erwartet werden kann, nicht eintritt.



(8)



89

Durch die Eigendissoziation komplizieren sich die pK-Wert-Bestimmungen dieser Verbindungen in DMSO. Jede relative pK-Wert-Destimmung setzt die Messung des Verhältnisses $[A^-]/[HA]$ voraus.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad (9)$$

$$K_1 = [H^+]\frac{[A^-]}{[HA]} \qquad (10)$$

Zwar ist $[A^-]$ spektroskopisch leicht bestimmbar, jedoch läßt sich $[HA]$ nicht mehr mit Hilfe der Beziehung (11) bestimmen, vielmehr gilt (12):

$$[HA] = C_0 - [A^-] \qquad (11)$$

$$[HA] = C_0 - [A^-] - [NH^+] \qquad (12)$$

$$[NH^+] = K \cdot \frac{[HA]^2}{[A^-]} \qquad K = K_1 \cdot K_2$$

$$K_2 = \frac{[NH^+]}{[HA][H^+]}$$

K stellt die Gleichgewichtskonstante der Eigendissoziation entsprechend Gl. (9) dar. Die Auflösung der quadratischen Gleichung liefert:

$$[HA] = [A^-] \cdot \left(-\frac{1}{2K} + \sqrt{\frac{1}{4K^2} + \frac{1}{K}\left(\frac{C_0}{[A^-]} - 1\right)}\right)$$

Für das Verhältnis $[A^-]/[HA]$ gilt also:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{1}{-\frac{1}{2K} + \sqrt{\frac{1}{4K^2} + \frac{1}{K}\left(\frac{C_0}{[A^-]} - 1\right)}}$$

Eine Bestimmung des pK-Wertes in DMSO ist also nur bei genauer Kenntnis des Eigendissoziationsgleichgewichts möglich. Diese Eigendissoziation läßt sich aber wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung und der dabei ablaufenden Sekundärreaktionen nicht genau bestimmen, so daß die Bestimmung der Azaisologen der hochaciden Kohlenwasserstoffe nicht in DMSO durchgeführt wurden.

Nach einigen orientierenden Vorversuchen fanden wir in dem Gemisch Dioxan/Wasser = 3/2 (v/v) ein geeignetes Lösungsmittelsystem zur Bestimmung von pK-Werten in dem uns interessierenden pK-Wert-Bereich. Zunächst wurden im System Dioxan/Wasser/0,1 n NaOH = 30/1/20 die relativen pK-Werte von Bisbiphenylenpropen und 1,1,3,3-Bisbiphenylen-2-phenyl-propen bestimmt. Die pK-Wert-Differenz von 0,3 pK-Einheiten entspricht genau dem in DMSO gefundenen Wert, - die in beiden Lösungsmittelsystemen erhaltenen pK-Werte sind also miteinander vergleichbar. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab.17 zusammengestellt.

Verbindung	pK	Δm	$\Sigma(1-q)^2$	Lösungsmittel
Fluoren	22,4	1,52	0,154	DMSO/C_2H_5OH
4-Azafluoren	19,4	1,53	0,184	" "
4,5-Diazafluoren	18,9	1,54	0,209	" "
1,8-Diazafluoren	15,7	1,59	0,297	" "
BiphC=CH-CHBiph	14,4	2,23	0,093	DMSO
N-BiphC=CH-CHBiph	11,9	2,23	0,135	Dioxan/H_2O
N-BiphC=CH-CHN-Biph	10,8	2,24	0,177	" "
BiphC=CP-CHBiph	14,0	2,18		DMSO/C_2H_5OH
N-BiphC=CP-CHBiph	11,3	2,16		Dioxan/H_2O
NO-BiphC=CP-CHBiph	10,8	2,16		" "
NO-BiphC=CH-CHNOBiph	11,0	2,23		" "
BiphC=N-NH-CH=CBiph	10,8	1,04		" "
9-Phenyl-4-azafluoren	16,6			DMSO/C_2H_5OH
9-Phenyl-fluoren	19,6[108)]			" "

Tabelle 17. pK-Werte Azaisologer hochacider Kohlenwasserstoffe

Der Vergleich der pK-Werte jeweils isoelektronischer Verbindungen zeigt, daß durch den Einbau eines N-Atoms durch Übergang von Fluorenyl- zu 4-Azafluorenyl-Resten die Acidität um zwei bis drei Zehnerpotenzen erhöht wird. Diese starke Aciditätszunahme ist im Rahmen der HMO-Theorie nicht erklärbar, so daß wir hierfür in erster Linie Solvatationseffekte verantwortlich machen.

6. Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Kofler bestimmt und sind nicht korrigiert. - Die verwendeten Lösungsmittel wurden destilliert und wie üblich absolutiert. - Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel (0,2-0,4 mm) oder Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I, WOELM), zur Dünnschichtchromatographie desaktiviertes Kieselgel H der Firma MERCK benutzt. - Die Mikroanalysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt; die CHN-Bestimmungen wurden mit einem F&M-Carbon-Hydrogen-Nitrogen-Analyser Modell 185 durchgeführt. - Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckmann DK 2 A Spektralphotometer, die IR-Spektren mit einem PERKIN-ELMER-Gerät Modell 257 bzw. einem BECKMAN IR 12 Spektrophotometer aufgenommen. - Zur Aufzeichnung der NMR-Spektren diente ein VARIAN A 60 A und ein XL-100-NMR-Spektrometer; die Massenspektren wurden mit einem M 66 und einem GNOM der Fa. VARIAN MAT aufgenommen. Die EPR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. AEG aufgenommen. - Die HMO-Rechnungen wurden mit einem FORTRAN IV - Rechenprogramm auf einer ICL-1909-Rechenanlage im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft durchgeführt.

Für die Aufnahmen der IR-Spektren sei Frau E. Sommer, für die Massenspektren Frl. U. Meyer, Frau B. Donners und Herrn Dr. G. Holzmann und für die NMR-Spektren Frau M. Bunjevac und Frl. G. Dreke gedankt. Mein besonderer Dank gilt Frau E. Ewest für ihre stete Hilfsbereitschaft und Frau U. Kamprath und Frl. Th. Jung für die Ausführung der Elementaranalysen. Für die Aufnahme und Diskussion der EPR-Spektren danke ich Herrn Prof. H. Kurreck.

6.1. Umsetzung mit Formamidiniumsalzen

3-Dimethylamino-2-azaprop-3-en-1-yliden-dimethylammonium-perchlorat (35) [109, 110]. - Unter ständigem Rühren werden 184,4 g Cyanurchlorid in 600 ml Dimethylformamid gelöst. Nach etwa 10 Min. beginnt die exotherme Reaktion. Durch zeitweilige Kühlung mit Eis/Wasser hält man die Innentemperatur bei 50-60°. Der zunächst ausfallende Niederschlag geht im Laufe der Reaktion unter Kohlendioxidentwicklung in Lösung. Nach etwa zwei Stdn. ist die Reaktion beendet. Man versetzt mit ca. 500 ml Aceton und kühlt auf 15° ab. Nach Absaugen des ausgefallenen Niederschlags und Waschen mit Aceton und danach mit Äther trocknet man das weiße Produkt i.Vak. Anschließend löst man das so erhaltene stark hygroskopische Chlorid in etwa 500 ml Wasser, filtriert und gibt langsam eine Lösung von 200 g Natriumperchlorat in 600 ml Wasser hinzu. Das weiße Perchlorat fällt als Kristallbrei aus. Nach Stehenlassen im Kühlschrank wird das Perchlorat abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Man erhält 270 g weiße Kristalle vom Schmp. 111-113° (Lit. [110] 109-111°).

IR-Spektrum (in KBr): 1600, 1425, 1410, 1345, 1125, 1100, 625 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 270 nm ($\lg \varepsilon = 4,32$) Lit. 268 nm . - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 3,22 (s, 6H, N-CH_3); 3,30 (s, 6H, N-CH_3); 8,48 (s, 2H, N-CH=N).

$C_6H_{14}N_3O_4Cl$ (227,65) Ber. C 31,66 H 6,20 N 18,46
Gef. 31,66 6,50 18,43

9-(3-Dimethylamino-2-aza-propenyliden-)-fluoren-perchlorat (36). - Unter Reinststickstoff gibt man zu einer Lösung von 9,9 g (60 mMol) Fluoren und 5,55 g (20 mMol) 3-Dimethylamino-2-azaprop-2-en-1-yliden-dimethylammoniumperchlorat (35) in 50 ml absol. THF langsam 50 ml einer 1 n Phenyllithium-Lösung in Äther. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wird abgekühlt, das Reaktionsgemisch mit einem Überschuß von 2 n Natronlauge auf pH = 5-6 eingestellt.

Das dabei ausfallende Produkt wird mehrmals aus Äthanol/Petroläther (40-80°) umkristallisiert. Man erhält 1,8 g (26% d.Th.) hellgelbe DC-einheitliche Kristalle. Schmp.: 230-235° (Zers.).

IR-Spektrum (in KBr): 1700, 1668, 1147, 1120, 1090, 775, 737 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 372(4,49) 302(3,84) 292(3,82) 245(4,66) nm(log ε). - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 3,40 (s, 6H, $N-CH_3$); 7,40-8,30 (m, 10H, aromat. CH); 8,70 (s, 1H, N=CH).

$C_{17}H_{17}N_2ClO_4$ (348,79) Ber. C 58,54 H 4,91 N 8,03
Gef. 58,64 4,85 8,11

9-(Dimethylamino-2-aza-propenyliden)-4-azafluoren-perchlorat (39). Zu einer Lösung von 5 g (30 mMol) 4-Azafluoren und 4 g Natriummethylat in 150 ml absol. DMSO gibt man unter Reinststickstoff 8,0 g (29 mMol) 3-Dimethylamino-2-azaprop-2-en-1-yliden-dimethylammoniumperchlorat (35). Dann erhitzt man die Reaktionsmischung 20 Min. im siedenden Wasserbad und gießt nach dem Abkühlen in ca. einen Liter Wasser. Man säuert mit Eisessig an und bringt anschließend mit 2 n Natronlauge auf pH = 6-7. Nach 12-stdg. Stehenlassen ist ein hellgelber Niederschlag ausgefallen, der abfiltriert und nach Trocknung über P_4O_{10} i.Vak. aus Äthanol/Benzin (40-80°) umkristallisiert wird: 2,1 g (20% d.Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 274-275° (Zers.). -

IR-Spektrum (in KBr): 2660, 1570, 1430, 1300, 1150, 1123, 1090 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 377(4,58) 310(4,09) 280(4,03) 255(4,22) 228(4,55) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektr.): 249 ($M-HClO_4$). - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 3,27 (s, 3H, $N-CH_3$); 3,30 (s, 3H, $N-CH_3$); 7,30-8,83 (m, 8H, aromat. CH); 9,26 (s, 1H, N=CH-). -

$C_{16}H_{16}N_3O_4Cl$ (349,78) Ber. C 54,94 H 4,61
Gef. 54,92 4,70

9-(3-Dimethylamino-propenyliden)-fluoren (38) [80]. - 3,32 g (20 mMol) Fluoren, 5 g (22 mMol) 3-Dimethylamino-propyliden-dimethylammoniumperchlorat (34) und 1,6 g (30 mMol) Natriummethylat in 10 ml absol. Pyridin werden solange erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung versetzt man mit 30 ml 50-proz. Methynol. Nach weiterer Zugabe von Wasser fällt zunächst ein öliges Produkt an, das dann aber kristallisierte. Man saugt ab und kristallisiert aus 350 ml Methanol um. Man erhält 3,1 g (62% d.Th.) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 142-143° (Lit. [80] 144°).

IR-Spektrum (in KBr): 1620, 1583, 1430, 1396, 1278, 1192, 1112, 730 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 411(4,65) 307(3,79) 293(3,86) 278(3,88) 250(4,66) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 247. - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 2,67 (s, 6H, N-CH_3); 5,67 (t, 1H, J=13Hz, olef. CH); 7,85-9,00 (m, 10H, aromat.CH).

$C_{18}H_{17}N$ (247,34) Ber. C 87,41 H 6,92 N 5,66
Gef. 87,59 7,11 5,73

9-(Dimethylamino-propenyliden)-4-azafluoren (37). -
a) Perchlorat. - 8,85 g (50 mMol) 4-Azafluoren und 13,6 g (49,3 mMol) 3-Dimethylamino-propenyliden-dimethylammonium-perchlorat (34) werden in 100 ml absol. DMSO gelöst. Unter Reinststickstoff gibt man 4,9 g (90 mMol) Natriummethylat hinzu. Die dunkel gefärbte Reaktionsmischung erhitzt man eine Stunde auf 50° und gießt sie nach Abkühlen in einen Liter 2 n Perchlorsäure. Der ausgefallene Niederschlag wird sofort abgesaugt und über P_4O_{10} i.Vak. getrocknet. Der getrocknete Niederschlag wird in einer Extraktionsapparatur nach Soxhlet mit Aceton extrahiert. Man erhält nach Abkühlen des Acetons 6,5 g (35% d.Th.) violette Kristalle vom Schmp. 245°, die DC-einheitlich sind.
IR-Spektrum (in KBr): 1630, 1570, 1510, 1410, 1380, 1248, 1190, 1090 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): Das erhaltene Spektrum ist identisch mit dem der freien Base. - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 248 (M-$HClO_4$). -

NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 3,28 (s, 6H, N-CH_3); 6,20 (t, 1H, J=12Hz, olef.CH); 7,3-9,2 (m, 9H, aromat. CH).

$C_{17}H_{17}N_2ClO_4$ (348,79) Ber. C 58,54 H 4,91 N 8,03
Gef. 58,89 5,09 8,30

b) Freie Base. - 3,5 g des Perchlorats werden in 150 ml Aceton gelöst. Nach Zugabe von 450 ml 2 n Natronlauge schüttelt man mit Benzol aus, wäscht und trocknet die organischen Phasen und kristallisiert den Rückstand, der nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibt, aus Aceton/Wasser um: 1,4 g ockerfarbenes Pulver vom Schmp. 75°. Eine analysenreine Darstellung war trotz mehrfacher Umkristallisationsversuche bisher nicht möglich.
IR-Spektrum (in KBr): 1630, 1600, 1400, 1200, 1117, 800, 742 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 430(4,53) 418(4,54) 312(3,99) 295(4,06) 264(4,17) 236,5(4,45) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 248. - NMR-Spektrum (in CD_3OD): δ = 2,79 (s, 3H, N-CH_3); 2,81 (s, 3H, N-CH_3); 4,86 (t, 6H, J=12Hz, olef.CH); 5,00 (t, 4H, J=12Hz, olef-CH); 5,93 (dd, 2H, J_1=12Hz, J_2=2Hz, olef.CH); 6,20-7,50 (m, 7H, aromat.CH).

$C_{17}H_6N_2$ (238,25) Ber. C 82,26 H 6,45 N 11,29
Gef. 74,51 5,34 8,08

9-Formyl-4-azafluoren (33). - Zu einer Lösung von 5 g (30 mMol) 4-Azafluoren in 25 ml absol. Tetrahydrofuran gibt man unter Reinststickstoff 25 ml einer 1 n Phenyllithium-Lösung in Äther. Nach einstdg. Kochen gibt man nach Abkühlen der REaktionsmischung 2,0 g (10 mMol) Tetramethylformamidiniumperchlorat (32) [111] hinzu. Nach zweistdg. Kochen unter Rückfluß wird mit Eisessig angesäuert und dann mit Natronlauge auf pH = 5 gebracht. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und nach Trocknen i.Vak. in wenig Äthanol gelöst und in der Siedehitze mit Petroläther (40-80°) ausgefällt. Man erhält nach Abkühlen 1,1 g (51% d.Th., bez. auf das Formamidiniumsalz) DC-einheitliche hellgelbe Kristalle vom Schmp. 248-249°.

IR-Spektrum (in KBr): 2500, 1900, 1650, 1400, 1245, 1208, 1113, 1080, 735 cm^{-1}. Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 195. - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 7,0-7,5 (m, 3H, aromat. CH); 7,7-8,4 (m, 5H, aromat.CH).

$C_{13}H_9NO$ (195,22) Ber. C 79,98 H 4,65 N 7,17
Gef. 80,78 4,79 7,45

1,1,3,3-Bis-[6-azabiphenylen]-propen (40). - a) Hydrochlorid. - In einem Thunbergrohr gibt man zu einer Lösung von 5 g (30 mMol) 4-Azafluoren und 8 g (40 mMol N,N,N',N'-Tetramethyl-formamidinium-perchlorat (32) unter Reinststickstoff 4,5 g (80 mMol) Natriummethylat. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen mit 150 ml 2 n Salzsäure neutralisiert. Die Reaktionsmischung wird in einen Liter Wasser gegossen und der gelb bis rosafarbene Niederschlag abgesaugt. Man erhält 2 g Hydrochlorid, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Cyclohexan bei 277°schmilzt. Die Substanz ließ sich noch nicht in analysenreiner Form gewinnen.
IR-Spektrum (in KBr): 2570, 1630, 1455, 1230, 1160, 1050, 758, 735 cm^{-1}.

b) Freie Base. - 2 g Hydrochlorid werden in einer Mischung aus 150 ml Benzol und 50 ml 2 n Natronlauge suspendiert. Man erwärmt unter ständigem Rühren auf 50° bis alles Hydrochlorid in Lösung gegangen ist, wäscht die organische Phase neutral und trocknet sie über Na_2SO_4. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. kristallisiert man den Rückstand zweimal aus Benzol/Cyclohexan um und erhält 0,8 g (44% d.Th.) DC-einheitliche, weiße Kristalle vom Schmp. 281°.
IR-Spektrum (in KBr): 1650, 1598, 1587, 1574, 1456, 1411, 801, 744 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 309(4,49) 298(4,50) 283(4,42) 252(4,39) 245(4,50) 225(4,68) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 344. - NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): δ = 5,70 (d, 1H, J=10Hz); 5,85 (d, 1H, J=10Hz); 6,43(d, 1H, olefin.CH, J=10Hz); 6,53

6,53 (d, 1H, olefin.CH, J=10Hz); 7,00-8,70 (m, 14H, aromat.CH).

$C_{25}H_{16}N_2$ (344,42)	Ber.	C 87,18	H 4,68	N 8,13
	Gef.	87,51	4,88	7,99

6.2. Darstellung und Umsetzungen mit Bromvinylogen

1-[6-Azabiphenylen]-3-biphenylen-propen (Isomerengemisch) (43-45). - Zu einer Lösung von 2 g (12 mMol 4-Azafluoren in 150 ml absol. DMSO gibt man unter Reinststickstoff 2 g festes Natriummethylat hinzu. Es erscheint sofort die tiefrote Farbe des Anions. Nach halbstündigem Rühren gibt man 3,2 g (12,4 mMol) Biphenylenvinylbromid [112] hinzu. Die Farbe schlägt dabei nach tiefrotviolett um. Nach zweistdg. Rühren bei Raumtemperatur säuert man die Lösung mit Ameisensäure an und fällt durch Eintropfen von 500 ml Wasser einen orangefarbenen Niederschlag. Dieser wurd aus Eisessig und Wasser umgefällt, um anhaftendes DMSO zu entfernen. Nach Trocknen über P_4O_{10} i.Vak. kocht man den Niederschlag mit Benzin aus, um überschüssiges Biphenylenvinylbromid zu entfernen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther (40-80°) erhält man 1,7 g (41% d.Th.) DC-einheitliche Substanz vom Schmp. 252°.
IR-Spektrum (in KBr): 1650, 1600, 1452, 1411, 1173, 780, 750, 732 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 249(4,58) 257(4,63) 268(s, 4,39) 275(s, 4,43) 281(4,44) 290(4,44) 302(4,48) 308(s, 4,41). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 343. - NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): s. Seite **66**

$C_{26}H_{17}N$ (343,43)	Ber.	C 90,93	H 4,99	N 4,08
	Gef.	91,27	5,09	4,11

1.1-[6-Azabiphenylen]-3,3-biphenylen-propen-(2) (45). - a) Zu einer Lösung von 1,67 g (10 mMol) 4-Azafluoren in 50 ml absol. Benzol tropft man unter Reinststickstoff 10 ml 1 n Phenyllithium-Lösung in Äther. Zur Vervollständigung der Bildung des orangefarbenen Lithiumsalzes erwärmt man 30 Min. auf 50°. Nach dem Abkühlen tropft man eine Lösung von 2,8 g (11 mMol) Biphenylenvinylbromid in 30 ml absol. Benzol hinzu und erwärmt anschließend eine Stunde auf dem Wasserbad. Anschließend zersetzt man mit halbkonzentrierter Salzsäure und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab. Das

so erhaltene Hydrochlorid kann nach Trocknen über P_4O_{10} (Schmp. 210-213°) durch Aufschlämmen in einer Mischung aus 2 n Natronlauge und Essigester in die freie Base überführt werden. Nach Abtrennen, Waschen und Trocknen über P_4O_{10} i.Vak. zieht man das organische Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol/Cyclohexan um. Man erhält 0,6 g (17% d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 242-245°.

b) 1,67 g (10 mMol) Isomerengemisch (43-45) werden in 100 ml absol. Benzol gelöst und unter Reinststickstoff mit 15 ml einer 1 n Phenyllithium-Lösung in Äther versetzt. Nach einer Stunde zersetzt man mit wenig 2 n Salzsäure, wäscht die organische Phase neutral und zieht nach dem Trocknen über Na_2SO_4 das Lösungsmittel i.Vak. ab. Der Rückstand wird aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert: 0,6 g weiße Kristalle vom Schmp. 243-245°.
IR-Spektrum (in KBr): 1649, 1597, 1453, 1410, 1174, 780, 733 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 249(4,57) 257(4,66) 275(s, 4,34) 285(4,38) 303(4,39) 310(s, 4,35). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 344. - NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): δ = 5,65 (d, 1H, J=10Hz); 6,29 (d, 1H, J=10Hz, olefin.CH); 6,8-7,5 (m, 15H, aromat.CH).

$C_{26}H_{17}N$ (343,43)	Ber.	C 90,93	H 4,99	N 4,08
	Gef.	90,77	5,17	4,06

Oxydativer Abbau der Verbindungen 43-45

a) H_2O_2-Oxidation. - 10 mg Substanz, 2 ml Eisessig und 0,5 ml 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd werden eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Sowohl im Propen-Isomerengemisch (43-45) als auch im reinen Isomeren 45 läßt sich dünnschichtchromatographisch 4-Azafluorenon-N-oxid (R_F = 0,75 Benzol/Äthanol 1/1) und Fluorenon (R_F = 0,5 Benzol) durch Vergleich mit den R_F-Werten authentischer Proben nachweisen.

b) Ozonolyse. - 50 mg Isomerengemisch bzw. reines Isomeres 45 werden in 40 ml Essigester gelöst und bei -78° mit Ozon

behandelt. Anschließend wird mit PtO_2 hydriert. Dünnschichtchromatographisch läßt sich in dem komplizierten Reaktionsgemisch in beiden Fällen lediglich Fluorenon und 9-Formyl-4-azafluoren eindeutig identifizieren.

1.1-[6-Azabiphenylen]-2-phenyl-3,3-biphenylen-propen (Isomerengemisch) (49-51). - In einem Thunbergrohr löst man 3 g (18 mMol) 4-Azafluoren und 6 g (18 mMol) 2-Brom-2-phenyl-1-biphenylen-äthen [113] unter Reinststickstoff in 150 ml DMSO. Dazu gibt man unter ständigem Rühren 2 g Natriummethylat, wobei die Farbe der Reaktionsmischung sofort nach dunkelblau umschlägt. Nach zweistündigem Rühren wird mit Eisessig angesäuert und langsam mit 500 ml Wasser verdünnt. Der ausgefallene Niederschlag wird aus Eisessig und Wasser umgefällt und nach Trocknen über P_4O_{10} i.Vak. zweimal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Man erhält 3,6 g (48% d.Th.) weißgraue Kristalle vom Schmp. 226-228°.
IR-Spektrum (in KBr): 3029, 1594, 1449, 1409, 1167, 789, 733, 710 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 251(3,81) 259(4,36) 305(s, 2,92) 308(3,05) 317,5(2,13) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektrometrisch): 419. - NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): s.Seite 73

$C_{32}H_{21}N$ (419,53) Ber. C 91,62 H 5,05 N 3,34
Gef. 91,90 5,02 3,28

Versuch zur Darstellung von 1,1-[6-Azabiphenylen]-2-phenyl-3,3-biphenylen-propen-(2) (49). - Zu einer Lösung von 5 g Isomerengemisch 49-51 in 150 ml absol. Benzol gibt man unter Reinststickstoff 30 ml einer 1 n Phenyllithium-Lösung und rührt anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur. Dann zersetzt man mit 6 n Salzsäure und saugt den ausgefallenen Niederschlag ab. Nach Trocknen über P_4O_{10} und Paraffin i.Vak. wird das Hydrochlorid (Schmp. 248-251°) in eine Mischung aus 150 ml Benzol und 80 ml 2 n Natron-

lauge gegeben und unter starkem Rühren solange auf 50° erhitzt, bis der Niederschlag in Lösung gegangen ist. Nach Abtrennen, Waschen und Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Benzol i.Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Benzol/Petroläther (40-80°) um. Man erhält 2,6 g weiße Kristalle vom Schmp. 233-235°. Alle spektroskopischen Daten sind mit denen des Ausgangsgemisches 49-51 identisch.

Umsetzung von 4-Azafluorenon mit Brommethylen-triphenylphosphoran [114]. - In einen 1-l-Dreihalskolben (Magnetrührer, 2 Tropftrichter und Rückflußkühler) tropft man zu einer Suspension von 22 g (50 mMol) Brommethyl-triphenylphosphoniumbromid [115] in 70 ml absol. Äther unter Reinststickstoff eine Piperidyllithium-Lösung (hergestellt aus 8 ml über Kalium frisch dest. Piperidin und 52 ml 1 n Phenyllithium-Lösung in Äther). Die entstandene gelbe Reaktionsmischung wird 5 Min. zum Sieden erhitzt und anschließend 30 Min. bei Raumtemperatur zur Vervollständigung der Ylidbildung weitergerührt. Dann tropft man innerhalb einer Stunde eine Suspension von 8,1 g (44,8 mMol) 4-Azafluorenon in 200 ml absol. Äther hinzu. Nach weiteren 30 Min. Rühren wird mit Wasser zersetzt und die äther. Phase abgetrennt. Nach Waschen und Trocknen zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand über eine große Kieselgelsäule mit Benzol/Essigester (1:1). Die erste Fraktion (R_F = 0,98) enthält praktisch reines 6-Azabiphenylen-vinylbromid, dessen Existenz durch die Bildung einer tiefroten Anionfarbe bei Zugabe zu einer Lösung von Fluoren und Natriummethylat in DMSO eindeutig nachgewiesen werden kann, jedoch wegen der außerordentlich geringen Substanzmenge nicht charakterisiert werden kann. Neben großen Mengen nicht umgesetzten 4-Azafluorenons (R_F = 0,6) und weiteren Nebenprodukten kann etwa 1 g Diphenylbenzylphosphinoxid (R_F = 0,2) isoliert werden. Schmp. 195° (Lit. [116] 187-189°).

IR-Spektrum (in KBr): 1437, 1196, 1185, 1124, 758, 725, 698 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 272,5(3,11) 266(3,23) 260(3.17) 255(3,08) 220(4,13) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 292. - NMR-Spektrum (in CD_3OD): δ = 3,85 (d, 2H, J_{P-CH}=14Hz, P-CH_2-Ar); 7,10-8,10 (m, 15H, aromat.CH).

$C_{19}H_{17}PO$ (292,32) Ber. C 78,07 H 5,86
Gef. 77,72 5,80

9-Benzyliden-4-azafluoren (cis-trans-Gemisch) (54). - Zu einer siedenden Lösung von 5,0 g (30 mMol) 4-Azafluoren und 3 g Natriummethylat in 50 ml absol. Äthanol tropft man 4,5 g frisch dest. Benzaldehyd. Anschließend kocht man eine Stunde unter Rückfluß und läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Dann versetzt man die Reaktionsmischung mit Benzol und Äther, wäscht mit Wasser neutral, zieht nach dem Trocknen über Na_2SO_4 das organische Lösungsmittel ab und destilliert den öligen Rückstand bei $200^{o}/10^{-2}$ Torr im Kugelrohr. Man erhält 3,0 g hochviskoses, hellgelbes Öl, das nach ca. 1 Monat langsam kristallisiert.
IR-Spektrum (in KBr): 1594, 1458, 1401, 805, 743, 727, 705 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 325(s, 3,80) 308,5(3,93) 228(4,21) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 255. - NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): δ = 4,71 (s, 1H, olefin.CH); 6,64 (dd, aromat.CH); 6,82 (dd, aromat. CH); 7,64-8,40 (m, 12H, aromat.CH).

$C_{19}H_{13}N$ (255,32) Ber. C 89,38 H 5,13 N 5,48
Gef. 89,52 5,34 5,37

6.3. Methylierung von Azafluorenen

1-Methyl-5H-indeno[1,2-b]pyridinium-jodid (17a). - 15 g 4-Azafluoren werden in 90 ml Methyljodid eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ml absol. Äther. Nach Trocknen des ausgefallenen Niederschlags i.Vak. erhält man 19 g (68% d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 297-299°.

IR-Spektrum (in KBr): 1625, 1603, 1437, 1295, 1248, 1177, 743 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol:Wasser = 1:1): 324(4,35) 252(3,68) 218(4,37) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 167 (M-HJ). - NMR-Spektrum (in DMSO):

s.Seite 42

$C_{13}H_{12}NJ$ (309,15)	Ber.	C 50,51	H 3,91	N 4,53
	Gef.	50,60	3,94	4,26

1-Methyl-5H-indeno[1,2-b]pyridinium-perchlorat (17b). - Zu einer heißen Lösung von 500 mg Hydrojodid 17a in 20 ml wäßrigem Äthanol (1:1) gibt man 10 ml einer kalt gesättigten wäßrigen Natriumperchloratlösung. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus wenig Wasser umkristallisiert.

IR-Spektrum (in KBr): 2860, 1290, 1240, 1140, 1110, 985, 740 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol:Wasser = 1:1): identisch mit demjenigen des Jodids. - NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): identisch mit demjenigen des Jodids.

$C_{13}H_{12}NClO_4$ (281,70)	Ber.	C 55,43	H 4,29	N 4,97
	Gef.	54,97	4,74	4,62

1-Methyl-1H-Indeno[1,2-b]pyridinium-(N-methyl-2,3-benzazalen (16). - Zu einer Suspension von 6,4 g 1-Methyl-5H-indeno [1,2-b]pyridinium-jodid (17a) in 320 ml Äthanol:Wasser (1:1) gibt man unter Reinststickstoff 40 ml 2 n Natronlauge. Man erwärmt eine Stunde auf 55°. Nach dem Abkühlen saugt man den blauschwarzen Niederschlag ab und trocknet ihn sofort im Ölpumpenvak. über P_4O_{10}. Man erhält 3,0 g (80% d.Th.) schwarzblaue Kristalle. Nach dem Umkristallisieren

aus Benzol/Cyclohexan erhält man 2,0 g feinkristallines Produkt vom Schmp. 200-208°. Das Produkt nimmt in Gegenwart von Luft offensichtlich Sauerstoff auf, so daß eine präzise Analyse nicht erhalten werden konnte.
IR-Spektrum (in KBr): 1600, 1580, 1410, 1345, 1330, 1300, 1250 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 623 nm. - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 181. - NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): s. Seite 41

$C_{13}H_{11}N$ (181,24)	Ber.	C 86,15	H 6,11	N 7,73
	Gef.	85,15	6,21	7,47

1-Methyl-5H-indeno[1,2-b]pyridinium-pikrat (17c). - Zu einer Lösung von 500 mg 1-Methyl-1H-indeno 1,2-b pyridin (16) in 10 ml Äthanol gibt man 5 ml einer gesättigten äthanol. Lösung von Pikrinsäure. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und aus 140 ml Äthanol umkristallisiert. Man erhält 100 mg schmutzig-gelbgrüne Kristalle vom Schmp. 198°.
IR-Spektrum (in KBr): 1635, 1560, 1437, 1370, 1335, 1312, 1266, 750 cm^{-1}.

$C_{19}H_{14}N_4O_7$ (410,34)	Ber.	C 55,61	H 3,41	N 13,66
	Gef.	55,51	3,56	13,50

Methylierung von 1,8-Diazafluoren. - a) Jodid (25a). - 0,84 g 1,8-Diazafluoren, 0,3 ml Methyljodid und 20 ml absol. Benzol werden eine Stunde unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß gekocht. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt. Man erhält 0,5 g orangefarbenes Pulver vom Schmp. 219°.
IR-Spektrum (in KBr): 2880(NH), 1570, 1486, 1390, 1356, 1258, 781, 757 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 307,5; 260; 254; 240. - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 182 (M-HJ). - NMR-Spektrum (in DMSO): s.Seite 47

$C_{12}H_{11}N_2J$ (310,13)	Ber.	C 46,47	H 3,57	N 9,03
	Gef.	51,40	3,74	10,12

b) Perchlorat (25b). - Zu einer heißen Lösung von 2 g des Jodids (25a) in 40 ml Wasser gibt man eine warme, konzentrierte Lösung von 10 g Natriumperchlorat in 10 ml Wasser. Nach dem Abkühlen saugt man den ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisiert aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle um. Man erhält 400 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 215-220°.

IR-Spektrum (in KBr): 2600(NH), 1570, 1490, 1390, 1090(ClO_4), 1060, 780, 760 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol/Wasser = 1:1): 307,5; 259; 254; 232 nm. - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 182 (M-$HClO_4$).

$C_{12}H_{11}N_2ClO_4$ (282,69)	Ber.	C 50,99	H 3,92	N 9,91
	Gef.	61,56	4,32	13,00

1-Methyl-1H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridin (26). - In eine Mischung aus 50 ml 2 n Natronlauge und 50 ml Essigester gibt man unter Reinststickstoff 2 g Jodid 25a. Nach Auflösung des Niederschlags trennt man die organische Phase ab, wäscht mit Wasser und trocknet über Na_2SO_4. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand zweimal aus Benzol/Cyclohexan um. Man erhält 0,3 g dunkelrote Kristalle vom Schmp. 150-155°. Die Kristalle sind sehr zersetzlich und konnten noch nicht in analysenreiner Form erhalten werden.

IR-Spektrum (in KBr): 1648, 1565, 1390, 1383, 1340, 1200, 780 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 480, 505 nm. - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 182.- NMR-Spektrum (in $CDCl_3$): s.Seite 48

$C_{12}H_{10}N_2$ (182,23)	Ber.	C 79,10	H 5,53	N 15,37
	Gef.	74,52	5,25	14,32

6.4. Umsetzungen mit 4-Azafluorenon

9-Hydroxy-9-[propin-2-yl]-4-azafluoren (60). - Zu einer Grignard-Lösung (aus 8 g Magnesium und 22 g Propargylbromid in 100 ml absol. Äther) gibt man eine Lösung von 4 g 4-Azafluorenon in 50 ml absol. THF. Nach zweistündigem Rühren (KPG-Rührer) saugt man den entstandenen zähen Feststoff ab und wäscht ihn mit wenig absol. Äther. Man zersetzt mit kalter gesätt. Ammoniumchlorid-Lösung und schüttelt mehrfach mit Äther aus. Die vereinigten Ätherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Der Rückstand der organischen Phase wird aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Man erhält 4,1 g schwach gelbliches Produkt vom Schmp. 152-154°. Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 0,6 g Rohprodukt gewinnen. Gesamtausbeute: 4,7 g (96% d.Th.). Nach erneutem Umkristallisieren erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 161°.

IR-Spektrum (in KBr): 3290, 2120, 1600, 1415, 1082, 779, 750 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 311,5(3,08) 302(3,99) 283(3,98) 217(4,31) 210(4,36) nm (log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 221. - NMR-Spektrum (in d-Aceton): δ = 2,17 (t, 1H, J=2Hz, CH); 2,99 (m, 2H, $-CH_2-$); 5,16 (s, 1H, OH); 7,18 (dd, 1H, J_1=5Hz, J_2=7Hz, aromat.CH); 7,30-7,45 (m, 2H, aromat.CH); 7,68-7,86 (m, 2H, aromat.CH); 8,00 (dd, 1H, J_1=5Hz, J_2=2Hz); 8,38 (dd, 1H, aromat.CH, J_1=2Hz, J_2=5Hz).

$C_{15}H_{11}NO$ (221,26) Ber. C 81,42 H 5,01 N 6,33
Gef. 81,20 4,89 6,11

1-[9-Hydroxy-4-azafluorenyl-(9)]-3-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-propin-(1) (61). - Zu einer Lösung von 4,4 g (20 mMol) 9-Hydroxy-9-[propin-2-yl]-4-azafluoren (60) in 50 ml absol. Äther gibt man unter starker Außenkühlung und unter Reinststickstoff 40,2 ml 1 n Phenyllithium-Lösung in Äther. Man kocht anschließend 5 Min. und rührt dann eine Stunde bei Raumtemperatur weiter. Dann tropft man eine Suspension von

3,7 g (22 mMol) 4-Azafluorenon in 130 ml absol. Äther hinzu. Ungelöste Reste des Ketons werden mit wenig warmen absol. THF in das Reaktionsgefäß gespült. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur kocht man kurz auf und filtriert nach dem Abkühlen den weißen Niederschlag ab, wäscht mit wenig absol. Äther und trocknet kurz an der Luft. Der Niederschlag wird dann mit 100 ml Wasser zersetzt. Nach halbstündigem Rühren saugt man den Niederschlag ab, und erhält nach dem Trocknen 7,4 g Rohprodukt. Aus den vereinigten Mutterlaugen lassen sich weitere 0,5 g Rohprodukt gewinnen. Das Rohprodukt wird in 30 ml warmen THF gelöst, die Lösung mit Aktivkohle versetzt und nach kurzem Aufkochen filtriert. Aus dem Filtrat fällt man mit 30 ml Cyclohexan 4,6 g DC-einheitliche Kristalle aus. Die Substanz schmilzt unscharf bei 172-175°, kristallisiert sofort wieder und schmilzt dann relativ scharf bei 192-193°. Selbst durch dreitägiges Trocknen über P_4O_{10} im Ölpumpenvakuum bei 150° läßt sich das vorhandene eine Mol Kristallwasser nicht entfernen.
IR-Spektrum (in KBr): 1602, 1457, 1419, 1065, 1040, 1023, 767, 740 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 313(4,09) 307(4,06) 282(4,29) 276(4,32) 235(s, 4,11) 226(s, 4,25) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 401. - NMR-Spektrum (in D-Aceton:DMSO = 4:1): δ = 2,82 (s, 2H, $-CH_2$); 3,17 (s, 2H, OH); 5,54 (s, 1H, OH); 6,31 (s, 1H, OH); 7,2-7,9 (m, 15H, aromat.CH).

$C_{28}H_{19}NO_2 \cdot H_2O$ (419,48)	Ber.	C 80,19	H 5,01	N 3,34
	Gef.	80,19	4,99	3,13

1-[9-Hydroxy-4-azafluorenyl-(9)]-3-[9-hydroxy-fluorenyl-(9)]-propan (62). - Eine Lösung von 5 g des voranstehenden In-diols 61 in 200 ml Äthanol wird in Gegenwart von 600 mg Platindioxid bei Raumtemperatur hydriert. Die Hydrierung bleibt nach Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff praktisch stehen. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung i.Vak. eingedampft und der kristalline

Rückstand aus THF/Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 4,0 g (80% d.Th.) DC-einheitliche Kristalle vom Schmp. 185-186°.

IR-Spektrum (in KBr): 1600, 1580, 1456, 1418, 1039, 779, 734 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 313(4,03) 308(4,08) 297(4,00) 282(4,19) 275(4,22) 268(4,18) 235(4,24) 227(4,43) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 405. - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 2,80 (m, 4H, $-CH_2$); 3,38 (m, 2H, CH_2); 5,35 (s, 1H, OH); 5,52 (s, 1H, OH); 7,1-7,8 (m, 14H, aromat.CH); 8,44 (dd, 1H, J_1=5Hz, J_2=1Hz, aromat.CH).

$C_{28}H_{23}NO_2$ (405,50)	Ber.	C 82,94	H 5,72	N 3,45
	Gef.	82,70	5,70	3,37

9-Hydroxy-9-methyl-4-azafluoren (55) [117]. - 1,8 g (10 mMol) 4-Azafluorenon in 100 ml absol. Äther werden zu einer Grignard-Lösung (hergestellt aus 0,5 g Magnesiumspänen und 4,2 g Methyljodid in 30 ml absol. Äther) zugetropft. Nach 30 Min. wird der ausgefallene Grignardkomplex abgesaugt, getrocknet und anschließend mit einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt und das ausgefallene Carbinol aus Benzol/Petroläther (40-80°) umkristallisiert. Man erhält 1,5 g (90% d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 162°.

IR-Spektrum (in KBr): 1603, 1580, 1420, 1123, 1105, 770, 750 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 313(4,11) 302,5(4,00) 283(3,97) 275(3,86) 265,5(3,80) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 197. - NMR-Spektrum (in D-Aceton): δ = 1,68 (s, 3H, CH_3); 4,63 (s, 1H, OH); 7,20 (dd, 1H, J_1=7Hz, J_2=5Hz, aromat.CH); 7,30-7,90 (m, 5H, aromat.CH); 8,42 (dd, 1H, J_1=5Hz, J_2=1Hz, aromat.CH).

$C_{13}H_{11}NO$ (197,24)	Ber.	C 79,16	H 5,62	N 7,10
	Gef.	79,10	5,57	7,05

4-Azafluorenonhydrazon (64) [118]. - 15 g 4-Azafluorenon, 30 ml 80-proz. Hydrazinhydrat und 150 ml Äthanol werden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert von 3,0 g (20% d.Th.) Ketazin ab. Das dunkelrote Rohprodukt wird aus viel Toluol umkristallisiert und schmilzt bei 240°. IR-Spektrum (in KBr): 1635, 1589, 1571, 1456, 1408, 1399, 744 cm^{-1}. - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 358.

$C_{24}H_{14}N_4$ (358,40)	Ber.	C 80,43	H 3,94	N 15,63
	Gef.	79,98	4,08	15,67

Das Filtrat wird i.Vak. eingedampft und der hellgelbe ölige Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Man erhält 10,6 g (66% d.Th.) Hydrazon in Form hellgelber Nadeln vom Schmp. 148-149°.
IR-Spektrum (in KBr): 1581, 1452, 1405, 1200, 810, 798, 740 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 325(4,09) 308(4,23) 297,5(s, 4,16) 231(4,52) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 195. - NMR-Spektrum (in D-Aceton): δ = 2,02 (s, 2H, NH); 6,2-7,7 (m, 7H, aromat.CH).

$C_{12}H_9N_3$ (195,22)	Ber.	C 73,83	H 4,65	N 21,52
	Gef.	73,06	4,39	21,30

Führt man die Umsetzung unter Stickstoff aus, so erhält man aus 20 g 4-Azafluorenon 17 g (79% d.Th.) Hydrazon und 1,1 g (5,5% d.Th.) Ketazin.

9-Diazo-4-azafluoren (65) [119]. - 4 g 4-Azafluorenonhydrazon (64), 7 g gelbes Quecksilberoxid und 2 g wasserfreies Na_2SO_4 werden in einem Kolben mit 250 ml absol. Äther überschichtet. Nach Zugabe von 0,5 ml gesätt. äthanol. Kalilauge wird das gesamte Reaktionsgemisch 30 Min. bei Raumtemperatur geschüttelt. Man filtriert vom Unlöslichen ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet über Na_2SO_4. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein dunkelrotes Öl zurück, das im Kühlschrank langsam kristallisierte: Schmp. 55-60° (aus Ligroin). IR-Spektrum (in KBr): 2100, 1583, 1450, 1407, 1200, 797, 750, 737 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 303(4,36)

263(4,17) 250,5(4,28) 242,5(4,31) 230(4,54) 223(4,55) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 193. - NMR-Spektrum (D-Aceton): δ = 6,2-7,9 (m, aromat.CH).

$C_{12}H_7N_3$ (193,21) Ber. C 74,60 H 3,65 N 21,75
Gef. 74,53 4,06 21,00

Spiro[4-azafluoren-9,3'-indazol] (66) [120]. - Zu einer schwach siedenden Lösung von 10 g (5,2 mMol) 9-Diazo-4-azafluoren (65) in 150 ml 1,2-Dichloräthan tropft man unter ständigem Rühren innerhalb von 8 Stdn. gleichzeitig Lösungen von 22,5 g (162 mMol) Anthranilsäure in 150 ml Dioxan sowie 21 g (177 mMol) Isoamylnitrit in 150 ml 1,2-Dichloräthan hinzu. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung zieht man das Lösungsmittel i.Vak. ab, nimmt den öligen Rückstand in Äther auf und schüttelt mit 2 n Natronlauge aus. Nach Waschen und Trocknen über Na_2SO_4 filtriert man den dunkelbraunen öligen Rückstand der Ätherphase über eine Kieselgelsäule mit Benzol/Methylenchlorid. Die vereinigten Eluate werden eingedampft und der halbkristalline Rückstand mehrmals aus Cyclohexan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 1,1 g (8% d.Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 162-164°.

IR-Spektrum (in KBr): 1590, 1464, 1415, 1160, 1003, 753 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 310(4,07) 299(4,03) 283(4,11) 224(4,51) nm(log ε). - NMR-Spektrum (in D-Aceton):

s.Seite 86

$C_{18}H_{11}N_3$ (269,31) Ber. C 80,28 H 4,12 N 15,60
Gef. 80,29 4,32 15,42

Azafluoraden (67) [121]. - Eine Lösung von 500 mg Spiro 4-azafluoren-9,3'-indazol (66) in 8 ml o-Dichlorbenzol (über N_2 destilliert) wird unter Reinststickstoff 90 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird sofort über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Eluationsmittel: Benzol/Essigester = 1/1). Die Fraktionen, die bei Zusatz von einer Lösung von Natriummethylat in DMSO eine violette

Anionfarbe zeigten, werden vereinigt und eingedampft. Der Rückstand wird bei einer Badtemperatur von 150° bei etwa 10^{-4} Torr sublimiert. Das Sublimat wird anschließend aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Man erhält 80 mg weiße Kristalle vom Schmp. 255-257°. Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 241.

9-Hydroxy-9-phenyl-4-azafluoren (74). - Zu einer Lösung von 5,43 g (30 mMol) 4-Azafluorenon in 100 ml absol. THF tropft man unter Reinststickstoff 60 ml 1 n Phenyllithium-Lösung in Äther und kocht anschließend 30 Min. unter Rückfluß. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung zersetzt man mit 30 ml Wasser und schüttelt mit Essigester aus. Nach Waschen und Trocknen der organischen Phase zieht man das Lösungsmittel i.Vak. ab und kristallisiert unter Zusatz von Aktivkohle aus Benzol/Petroläther (40-80°) um. Man erhält 4,8 g (62% d.Th.) weiße Kristalle vom Schmp. 233°.
IR-Spektrum (in KBr): 1600, 1456, 1180, 1045, 770, 755, 745, 700 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 317(4,12) 306(4,01) 285(3,96 276(3,90 nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 259. - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 8,28 (dd, 1H, J_1=5Hz, J_2=2Hz); 7,1-8,1 (m, 11H, aromat.CH); 6,57 (s, 1H, OH).

$C_{18}H_{13}NO$ (259,31) Ber. C 83,37 H 5,05 N 5,40
Gef. 83,08 5,17 5,23

9-Phenyl-4-azafluoren (75) [122]. - 0,7 g 9-Hydroxy-9-phenyl-4-azafluoren (74) werden in 7 ml Eisessig mit 1,4 ml 67-proz. Jodwasserstoffsäure eine Min. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird mit wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung verdünnt und der braune Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und anschließend in eine Mischung aus 2 n Natronlauge und Essigester eingetragen. Die organische Phase wird gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Der Rückstand der organischen Phase wird aus Benzol/Cyclohexan unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält 0,4 g weiße

Kristalle vom Schmp. 168°.

IR-Spektrum (in KBr): 1390, 1350, 1202, 782, 765, 745, 750 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 310(4,20) 300(s, 4,12) 282(3,99) 253(3,94) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 243. - NMR-Spektrum (in D-Aceton): δ= 8,57 (d, 1H, J=5Hz); 8,06 (dd, 1H, J_1=4Hz; J_2 =2Hz); 7,0-7,7 (m, 10H, aromat.CH); 5,19 (s, 1H,aliph. CH).

$C_{18}H_{13}N$ (243,31) Ber. C 88,86 H 5,39 N 5,76
Gef. 88,84 5,51 5,52

6.5. Derivate des 4-Azafluoren-N-oxids

4-Azafluoren-N-oxid (68) [104]. - Eine Mischung von 20 g 4-Azafluoren, 40 ml Eisessig und 15 ml Perhydrol wird unter Rückfluß erhitzt. Nach 4 Stdn. gibt man weitere 15 ml Perhydrol hinzu und kocht weitere vier Stunden. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung zieht man i.Vak. das Lösungsmittel ab, nimmt mit gesättigter Sodalösung auf und schüttelt mit Chloroform aus. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Benzol/Benzin (40-80°) umkristallisiert. Man erhält 17 g (78% d.Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 162°.

IR-Spektrum (in KBr): 1450, 1433, 1409, 1280, 1244, 784, 741 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 322(s, 3,64) 308(4,08) 296(4,00) 286(3,96) 257(4,40) 2,18(4,16) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 183. - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 4,05 (s, 2H,CH_2); 7,2-9,2 (m, 7H, aromat.CH).

$C_{12}H_9NO$ (183,21) Ber. C 79,67 H 4,95 N 7,65
Gef. 78,40 4,77 7,53

1,1-[6-Azabiphenylen]-2-phenyl-3,3-biphenylen-propen-(1 bzw. 2)-N-oxid (70). - In einem Thunbergrohr gibt man zu einer Lösung von 3,6 g (20 mMol) 4-Azafluoren-N-oxid und 7,2 g (22 mMol) 1-Brom-1-phenyl-2,2-biphenylenäthen in absol. DMSO unter Reinststickstoff 3,3 g (62 mMol) Natriummethylat. Die dunkelblaue Lösung erwärmt man eine Std. auf 60°, neutralisiert nach dem Abkühlen mit Ameisensäure und fällt mit einem Liter Wasser aus. Die überstehende Lösung wird vom öligen Rückstand abdekantiert und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Nach Waschen und Trocknen der Essigesterlösung wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit Essigester über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Man erhält 1 g (12% d.Th.) hellgraues Pulver vom Schmp. 248°.

IR-Spektrum (in KBr): 1452, 1447, 1429, 1240, 790, 740,

710 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Dioxan): 317,5(4,12) 304(4,11) 291(4,06) 260(4,51) 252,5(4,46) 231(4,41) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 435.

$C_{32}H_{21}NO$ (435,53) Ber. C 88,25 H 4,86 N 3,22
Gef. 88,10 5,05 3,18

4-Azafluorenon-N-oxid (74). - 3 g 4-Azafluorenon, 6 ml Eisessig und 2 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid werden acht Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung dampft man i.Vak. ein, versetzt den Rückstand vorsichtig mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung und schüttelt mit Chloroform und Essigester aus. Nach Waschen und Trocknen der vereinigten organischen Phasen zieht man das Lösungsmittel i.Vak. ab und kristallisiert aus Benzol/Benzin (40-80°) um. Man erhält 1,1 g (34% d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 250°.

IR-Spektrum (in KBr): 3080, 1725, 1610, 1450, 1427, 1290, 1230, 735 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 286(4,24) 274(4,42) 253(4,34) 227,5(4,41) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 197. - NMR-Spektrum (in DMSO): δ = 7,0-9,2 (m, aromat.CH).

$C_{12}H_7NO_2$ (197,19) Ber. C 73,09 H 3,58 N 7,10
Gef. 73,09 3,62 6,97

1-[6-Azabiphenylen]-3-biphenylen-propen-(1 bzw. 2)-N-oxid (69). - Zu einer Lösung von 3,6 g (20 mMol) 4-Azafluoren-N-oxid (68) und 5,6 g (22 mMol) Biphenylenvinylbromid in 100 ml absol. DMSO gibt man unter Reinststickstoff 3,3 g (62 mMol) Natriummethylat. Die tiefviolette Reaktionsmischung wird zwei Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 150 ml Ameisensäure versetzt. Durch Eingießen der Reaktionsmischung in 1 l Wasser fällt man das Rohprodukt aus, das nach Trocknen i.Vak. über P_4O_{10} durch Aufschlämmen in wenig Aceton gereinigt wird. Man erhält 2 g (28% d.Th.) N-oxid vom Schmp. 234°.

IR-Spektrum (in KBr): 1649, 1450, 1430, 1278, 1240, 787, 739 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Dioxan): 317(4,44) 3,04(4,38) 288(4,32) 258,5(4,89) 250(4,76) 241(4,70). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 359. - Ein NMR-Spektrum konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht aufgenommen werden.

$C_{26}H_{17}NO$ (359,43)	Ber.	C 86,88	H 4,77	N 3,90
	Gef.	86,28	4,92	3,79

6.6. Darstellung von Radikalen

1,1-[6-Azabiphenylen]-2-phenyl-3,3-biphenylen-allyl-N-oxid (85). - Zu einer Lösung von 1 g der Verbindung 70 in 50 ml DMSO gibt man unter Reinststickstoff 0,5 g Natriummethylat. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur versetzt man mit 10 ml 2 n wäßr. $K_3Fe(CN)_6$-Lösung, verdünnt nach vollständiger Entfärbung vorsichtig mit Wasser und kristallisiert den ausfallenden Niederschlag nach Trocknen über P_4O_{10} i.Vak. aus Benzol/Benzin (40-80°)um. Eine analysenreine Darstellung ist bisher noch nicht gelungen. Schmp. 120-125° (Zers.)
UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} = 490 nm.

1,1-[6-Azabiphenylen]-2-phenyl-3,3-biphenylen-allyl (84). - Aus 1 g Verbindung 49-51 erhält man nach der voranstehenden Vorschrift 200 mg dunkelbraune Kristalle vom Schmp. 190° (Zers.). - UV-Spektrum (in Äthanol): λ_{max} = 500 nm.

6.7. Weitere Synthesen

9-[Pyridyl-(4)-methylen]-fluoren (79). - Zu einer siedenden Lösung von 25 g (151 mMol) Fluoren und 15 g (278 mMol) Natriummethylat in 250 ml Äthanol tropft man 22,5 g (210 mMol) frisch dest. Pyridin-4-aldehyd hinzu. Dann kocht man eine Stunde unter Rückfluß und verdünnt nach dem Abkühlen mit etwa 250 ml Äther. Die organische Phase wird mit viel Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Na_2SO_4 i.Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand wird unter Zusatz von Aktivkohle aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält 10 g (26% d.Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 132-133° (Lit.[105] 135-136°).

IR-Spektrum (in KBr): 3061, 1600, 1457, 1419, 823, 783, 738 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 322(3,10) 312,5(3,09) 295(3,04) 280(3,04) 258(3,56) 222(3,55) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 255. - NMR-Spektrum (in D-Aceton): δ = 6,97-7,90 (m, 11H, aromat.CH); 8,66 (dd, 2H, J_1=7Hz, J_2=1Hz).

$C_{19}H_{13}N$ (255,32) Ber. C 89,38 H 5,13 N 5,48
Gef. 89,33 5,36 5,56

9-[Pyridyl-(2)-methylen]-fluoren (78). - Die Darstellung erfolgte analog der Synthese der Verbindung 79. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan erhält man 16 g (42% d.Th.) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 103-105° (Lit.[105] 98°).

IR-Spektrum (in KBr): 3060, 1584, 1481, 1455, 1430, 1160, 904, 778, 735 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 342(4,18) 338(4,16) 300(4,01) 289(3,99) 257(4,53) 22(4,49) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 255. - NMR-Spektrum (in D-Aceton): δ = 7,1-7,9 (m, 11H, aromat.CH); 8,76 (dd, 1H, J_1=4Hz, J_2=1Hz); 8,93 (dd, 1H, J_1=1Hz, J_2=7Hz).

$C_{19}H_{13}N$ (255,32) Ber. C 89,38 H 5,13 N 5,48
Gef. 89,16 5,30 5,30

1,1,5,5-Bis-biphenylen-2,3-diaza-pentadien-(1,4) (80). - Zu einer Lösung von 5,82 g (30 mMol) Fluorenonhydrazon und 8,0 g (31 mMol) Biphenylenvinylbromid in 100 ml absol. DMSO gibt man unter Reinststickstoff 2 g Natriummethylat und rührt anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur. Man säuert mit 2 n Schwefelsäure an und verdünnt mit einem Liter Wasser. Der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch Heißextraktion mit Benzol gereinigt. Man erhält 6,3 g (57% d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 255° Lit.[83] 263-264°).
IR-Spektrum (in KBr): 1647, 1575, 1263, 1180, 1116, 1070, 720 cm^{-1}. - UV-Spektrum (in Äthanol): 442(4,45) 347(3,86) 330(3,84) 290(3,92) 250(4,81) 224(4,48) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 370. - NMR-Spektrum Wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

$C_{27}H_{18}N_2$ (370,45) Ber. C 87,54 H 4,90 N 7,56
Gef. 87,22 4,99 7,43

[9-Fluorenylidenmethyl-fluorenyl-(9)]-[9-fluorenylidenmethyl]-äther (82). - Zu einer Lösung von 7,71 g Biphenylenvinylbromid und 6 g 9-Hydroxyfluoren in 150 ml DMSO gibt man unter Reinststickstoff 2 g Natriummethylat und rührt anschließend zwei Stdn. bei Raumtemperatur. Anschließend säuert man mit 2 n Schwefelsäure an und gießt die Reaktionsmischung in einen Liter Wasser. Der ölige Niederschlag wird abgetrennt und in Benzol aufgenommen. Das nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. zurückbleibende Öl wird in wenig warmem Aceton gelöst. Der dabei zurückbleibende Niederschlag wird abgesaugt und i.Vak. über P_4O_{10} getrocknet. Man erhält 60 mg orangefarbene Substanz vom Schmp. 350°.
IR-Spektrum (in KBr): 1455, 1440, 1355, 890, 788, 745, 725 cm^{-1}. UV-Spektrum (in Dioxan): 278(4,76) 268(4,81) 258(4,78) 242(4,92) nm(log ε). - Mol.-Gewicht (massenspektroskopisch): 534.

$C_{41}H_{26}O$ (534,66) Ber. C 92,11 H 4,90
Gef. 92,71 5,34

6.8. Messungen [28]

Die Spektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich wurden mit einem BECKMAN-DK 2 A-Spektralphotometer aufgenommen. - Die verwendeten Lösungsmittel wurden absolutiert und unter Argon mehrfach destilliert. DMSO wurde wie folgt gereinigt: Zuerst wurden 4/5 des käuflichen Produkts ausgefroren; das restliche 1/5 wurde abdekantiert. Nach dem Aufschmelzen wurde über Molekularsieb (MERCK, Typ 4A) mindestens 24 Stdn. geschüttelt. Dann wurde i.Vak. destilliert.

Meßapparatur: Sämtliche Messungen wurden mit der in Abbildung 29 wiedergegebenen Apparatur ausgeführt. Sie besteht aus einem Schlenk-Rohr (G) mit zwei Seitenarmen (C und D) und einer bei E abtrennbaren hochvakuumfesten Rundküvette (K) aus Quarzglas mit einer Schichtdicke von 0,100; 0,500 bzw. 5,00 cm. Über den Schliff A kann die Apparatur wahlweise an eine Inertgasquelle oder an eine Quecksilberdiffusionspumpe angeschlossen werden.

Die Teile der Apparatur wurden i.Vak. bei 120° ausgeheizt, unter Inertgas abgekühlt und anschließend rasch zusammengesetzt. In einen Seitenarm wurde eine eingewogene Menge der zu untersuchenden Substanz eingebracht, und in die von Inergas durchströmte Apparatur wurde ein bekanntes Volumen des verwendeten Lösungsmittel-Base-Systems einpipettiert. Dann wurden die Seitenarme wieder aufgesetzt, das in G befindliche Lösungsmittelgemisch wurde in flüssigem Stickstoff eingefroren und gleichzeitig die Apparatur vorsichtig evakuiert. Nach Schließen der Hähne B und F wurde das Lösungsmittelgemisch durch Eintauchen in ein Wasserbad (40-50°) aufgeschmolzen. Durch zwei-bis dreimaliges Wiederholen dieses Prozesses wurde das Lösungsmittel-Base-Gemisch vollständig entgast. Das Gemisch wurde anschließend durch Eintauchen der Apparatur in einen Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Die Apparatur wurde von der Pumpe getrennt und durch Drehen der Apparatur die Küvette K mit dem Lösungsmittel-Base-

Gemisch gefüllt. Dann wurde - mit einer Lösung gleicher Zusammensetzung in der Vergleichsküvette - die Null-Linie für die spektralphotometrische Messung aufgenommen. Durch entsprechendes Drehen der Apparatur wurde sodann die in einem der Seitenarme befindliche Substanz gelöst und die Lösung vermessen.

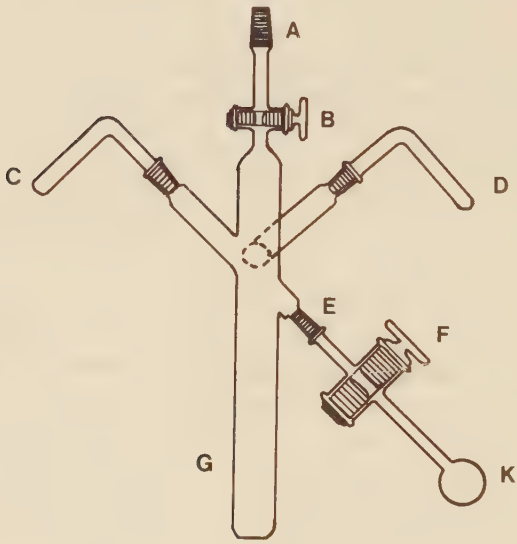


Abbildung 29. Meßapparatur zur Aufnahme der Anionenspektren und pK-Wert-Bestimmung

Aufnahme der Anionenspektren: In das Schlenk-Rohr wurde DMSO (50ccm), in einen der Seitenarme eine frisch bereitete äthanolische Natriumäthanolat-Lösung und in den anderen Seitenarm die zu untersuchende Verbindung (0,5-3 mg) gegeben. Nach dem Entgasen des Lösungsmittels und dem Temperieren wurde zuerst die Base mit dem Lösungsmittel

gemischt und die Lösung im Spektralphotometer gegen reines DMSO gemessen. Sodann wurde die Substanz gelöst und die entstehende Anionen-Lösung vermessen. Das Anionenspektrum surde durch Differenzbildung ermittelt.

pK-Messungen in DMSO/C_2H_5OH/C_2H_5ONa: In das Schlenk-Rohr wurden 5 ccm 0,1 n C_2H_5ONa-Lösung gegeben. Dann wurde mit DMSO und Äthanol auf 50 ccm aufgefüllt, so daß das gewünschte Molverhältnis DMSO:Äthanol erreicht wurde. Die in einen der Seitenarme eingewogene Substanz wurde zunächst in einigen Tropfen Aceton oder Benzol gelöst und das Lösungsmittel i.Vak. rasch verdampft, um eine feine Verteilung der Substanz zu erreichen. Nach dem Entgasen und Temperieren des Lösungsmittelgemisches wurde zunächst die Null-Linie (gegen das Lösungsmittelgemisch ohne Basenzusatz) aufgenommen, dann wurde die Substanz gelöst und vermessen.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde im allgemeinen Teil eine Übersicht über die Messung und theoretische Abschätzung der pK-Werte schwacher CH-Säuren gegeben. In Hinblick auf eine Verbesserung der Korrelation von experimentellen und berechneten Größen wurden literaturbekannte Methoden für die Abschätzung von Solvatationsenergien auf acide Kohlenwasserstoffe angewendet; dabei zeigte sich, daß durch die Berücksichtigung der berechneten Solvatationsenergien die Korrelation zwischen den pK-Werten einerseits und den nach verschiedenen SCF-MO-Methoden berechneten Energiedifferenzen zwischen dem Kohlenwasserstoff und ihren Carbanionen nicht wesentlich verbessert wird(S.23).

Im organisch-präparativen Teil dieser Arbeit wurde zunächst die Imin-Enamin-Tautomerie bei Azafluorenen untersucht(S.38). HMO-Berechnungen ließen erwarten, daß das Gleichgewicht der Tautomeren praktisch ganz auf der Seite des Imin-Tautomeren liegt. Die experimentelle Überprüfung wurde am Beispiel des 4-Azafluorens vorgenommen; dazu wurde dieses zunächst in das 1-Methyl-5H-indeno[1,2-b]pyridinium-jodid(17) und danach durch Abspaltung von HJ in das 1-Methyl-indeno[1,2-b]pyridin (16) überführt, eine Verbindung, die isoelektronisch mit dem Enamin-Tautomeren ist und daher ähnliche spektroskopische Eigenschaften haben müßte. UV-spektroskopisch wurde sichergestellt, daß die Enamin-Form des 4-Aza-fluorens nur in UV-spektroskopisch nicht nachweisbaren Mengen im Gleichgewicht mit der Imin-Form vorliegen kann, die

Konstante des Tautomeriegleichgewichts Imin-Form $\rightleftharpoons$ Enamin-Form mithin $< 10^{-5}$ sein muß. Im Zuge dieser Untersuchungen wurde bei Verbindung 16 eine außerordentlich glatte Austauschbarkeit des H-Atoms am C-9 in Chloroform gegen Deuterium festgestellt (S.43).

Im Anschluß an diese Untersuchungen des 4-Azafluorens wurde die Umsetzung von Azafluorenyl-Anionen mit Formamidiniumsalzen untersucht(S.52). Es stellte sich heraus, daß diese Umsetzungen nicht - wie im Falle der Umsetzung entsprechender Fluorene - zu Polymethin-Carbanionen führt, sondern in der Regel auf der Stufe entsprechender Aminofulvene stehen bleiben. Durch Variation der Reaktionsbedingungen gelang lediglich die Darstellung des Bis-[6-aza-biphenylen]-propens, des ersten Azaisologen der hochaciden Kohlenwasserstoffe. Die in den anderen Fällen erhaltenen Aminofulvene besitzen interessante NMR-spektroskopische Eigenschaften(S.62).

Mit dem Ziel, einen neuen synthetischen Zugang zu azaisologen hochaciden Kohlenwasserstoffen zu erschließen, wurde die Synthese von Azabiphenylenvinylbromiden in Angriff genommen(S.74). Die Syntheseversuche verliefen jedoch ergebnislos, weil Azafluorenone weder der Reformatski-Reaktion noch der Umsetzung mit Yliden zugänglich sind. Dagegen führte die Umsetzung von Biphenylenvinylbromid mit Azafluorenyl-Anionen unter verschiedenen Bedingungen glatt zu unsymmetrischen Azaisolgen hochacider Kohlenwasserstoffe: 1,1-[6-Azabiphenylen]-3,3-biphenylen-propen und 1,1-[6-Azabiphenylen]- 2-phenyl-3,3-bipehnylen-propen konnten in guten Ausbeuten isoliert werden. Im Falle der zuerst genannten Verbindung gelang die Identifizierung der gebildeten 3 Isomere in dem entstehenden

Isomerengemisch mit Hilfe von NMR-Verschiebungsreagenzien sowie die Isolierung eines dieser Isomeren in reiner Form(S.72).

Die Übertragung weiterer, im Bereich der entsprechenden Kohlenwasserstoffe bewährter Synthesemethoden auf Azafluorene scheiterte: Azafluorenole gingen die Wawzonek-Kondensation nicht ein (S.78), die Wasserabspaltung aus durch metallorganische Synthesen dargestellten 1,5-Bis-azafluorenyl-pentandiolen-(1,5) mißlang und die Lithiumverbindung des 4-Azafluorens setzte sich mit Ameisensäureäthylester nicht um(S.82).

Positiv verlief hingegen die Synthese eines Azafluoradens(S.84). Leider konnte bei der Schlüsselreaktion, nämlich der Umsetzung von Diazo-azafluoren mit Dehydrobenzol, nur außerordentlich geringe Ausbeuten erzielt werden, so daß eine Reihe von Untersuchungen an diesem interessanten Azaisologen hochacider Kohlenwasserstoffe bisher nicht möglich waren.

Die von den Azafluorenen abgeleiteten N-oxide wurden erstmals dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthese von 1,1[6-Azabiphenylen]- 3,3-biphenylenpropen-N-oxid und 1,1[6-Azabiphenylen]-2-phenyl-3,3-biphenylen-propen-N-oxid beschrieben(S.87).

Ein Diaza-Analoges des Bis-biphenylen-pentadiens wurde durch Umsetzung von Fluorenonhydrazon mit Biphenylenvinylbromid erhalten(S.96).

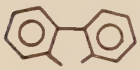
Einige der Aza- und N-oxid-Analogen der hochaciden Kohlenwasserstoffe ließen sich in entsprechende, stabile Allyl-Radikale überführen(S.99).

Von einigen Azafluorenen sowie von den Azaisologen hochacider Kohlenwasserstoffe und ihren N-Oxid-Abkömmlingen wurden die bisher unbekannten Anionen-

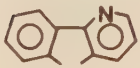
Spektren aufgenommen und die auf Wasser bezogenen pK-Werte auf spektralphotometrischem Wege bestimmt. (S.103). Es ergaben sich folgende pK-Werte(in Dioxan/Wasser):

Fluoren	22,4
4-Azafluoren	19,4
4,5-Diazafluoren	18,9
1,8-Diazafluoren	15,7
BiphC=CH-CHBiph	14,4
N-BiphC=CH-CHBiph	11,9
N-BiphC=CH-CHN-Biph	10,8
BiphC=CP-CHBiph	14,0
N-BiphC=CP-CHBiph	11,3
NO-BiphC=CP-CHBiph	10,8
NO-BiphC=CH-CHBiph	11,0
BiphC=N-NH-CH=CBiph	10,8
9-Phenyl-4-azafluoren	19,6
9-Phenyl-fluoren	16,6

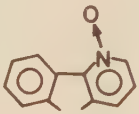
Abkürzungen:



Biph



N-Biph



NO-Biph

P

Durch den Übergang vom Fluoren- zum 4-Azafluoren-Rest wird die Acidität dieser Verbindungen um 2-3 Zehnerpotenzen erhöht. Eine weitere Steigerung der Acidität verursacht der Übergang zu den entsprechenden N-Oxiden. Diese - aufgrund HMO-theoretischer Berechnungen unerwartete - Aciditätszunahme werden auf die gegenüber den Kohlenwasserstoffen erhöhte Solvatationswechselwirkung der Heteroatome mit dem Lösungsmittel zurückgeführt.

8. Literaturverzeichnis

1) R.P.BELL, The Proton in Chemistry, Cornell University Press, New York, 1959
H.F.EBEL, Die Acidität der CH-Säuren, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1969
A.STREITWIESER,J.H.HAMMONS, Acidity of Hydrocarbons, in Progress in Physical Organic Chemistry,Vol.3,S.41
H.FISCHER,D.REWICKI, Acidic Hydrocarbons, in: Progress in Organic Chemistry, Vol.7,116(1968)
J.R.JONES, Quart.Rev.(chem.Soc.,London),25,365(1971)

2) N.S.WOODING,W.C.HIGGINSON, J.chem.Soc.(London),1952,774

3) D.J.CRAM, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Academic Press, 1965.

4) O.W.WEBSTER, J.Amer.chem.Soc., 88,3046(1966)

5) R.H.BOYD, J.Phys.Chem. 67,737(1963)

6) R.H.BOYD,C.H.WANG, J.Amer.chem.Soc. 87,430(1965)

7) R.G.PEARSON,R.L.DILLON, J.Amer.chem.Soc. 75,2439(1953)
F.NASHIMOTO,J.TANAKA,S.NAGAKURA, J.Mol.Spectr. 10, 401(1963)
K.BOWDEN,R.STEWART, Tetrahedron(London) 21,261(1965)
C.D.RITCHIE,R.E.USCHOLD, J.Amer.chem.Soc. 89,2821(1968)

8) R.KUHN,D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 706,250(1967)
K.BOWDEN,R.STEWART, Tetrahedron(London) 21,261(1965)

9) K.BOWDEN,A.F.COCKERILL, J.chem.Soc.(London) 1970 B,173

10) R.G.PEARSON,R.L.DILLON, J.Amer.chem.Soc. 75,2439(1953)

11) R.KUHN,D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 84,2899(1962)
Angew.Chem. 79,648(1967)

12) R.E.DESSY et al., J.Amer.chem.Soc. 84,2899(1962)

13) J.D.BALDESCHWIELER,S.S.WOODGATE, Acc.Chem.Res. 8,114(1971)

14) J.I.BRAUMAN,L.K.BLAIR, J.Amer.chem.Soc. 92,5986(1970)
D.K.BOHME,L.B.YOUNG, J.Amer.chem.Soc. 92,3301(1970)

15) R.T.McIVER,J.R.EYLER, J.Amer.chem.Soc. 93,6334(1971)
D.K.BOHME,E.LEE-RUFF,L.B.YOUNG, J.Amer.chem.Soc. 93,4608(1971)

16) D.K.BOHME,E.LEE-RUFF,L.B.YOUNG, J.Amer.chem.Soc. 94,5153(1971)

17) K.BOWDEN, Chem.Reviews 66,119(1966)
J.R.JONES, Quart.Rev.(chem.Soc.London) 365(1971)
C.D.RITCHIE, Solute-Solvent Interactions, Marcel Dekker, New York, 1969

18) E.C.STEINER,J.M.GILBERT, J.Amer.chem.Soc. 85,3054(1963)
ibid. 87,382(1965)

19) R.STEWART,A.ALBALI, unpublished results in :
J.R.JONES, Quart.Rev.(chem.Soc.London) 25,365(1971)

20) E.C.STEINER,J.D.STARKEY, J.Amer.chem.Soc. 89,2751(1967)

21) R.STEWART,J.P.O'DONNELL, Can.J.Chem. 42,1511(1964)

22) R.P.BELL, The Proton in Chemistry, Cornell University Press, 1959

23) M.G.EVANS,M.POLANI, Trans.Faraday Soc. 32,1333(1936)

24) J.A.POPLE, Acc.Chem.Res. 3,217(1970)

25) W.GRÜNDLER, Tetrahedron(London) 26,2291(1970)

26) R.G.JESAITIS,A.STREITWIESER Jr., Theoret.Chim.Acta (Berlin) 17,165(1970)

27) E.HÜCKEL, Z.Physik 70,204(1931)
Z.Elektrochemie 43,752,827(1937)

28) D.REWICKI, Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin, 1970

29) D.H.LO,M.A.WHITEHEAD, J.chem.Soc.(London) 1969 A,1513

30) W.C.HERNDON, Tetrahedron(London) 28,3675(1972)

31) M.J.S.DEWAR, J.Amer.chem.Soc. 74,3357(1952)
M.J.S.DEWAR,H.C.LONGUET-HIGGINS, Proc.Roy.Soc. A 214, 482(1952)

32) H.FISCHER,D.REWICKI, Progr.Org.Chem. 7,116(1968)

33) J.CHAUDHURI et al., J.Phys.Chem. 71,3063(1967)

34) C.CARVAJAL,K.J.TÖLLE,J.SMID,M.SZWARC, J.Amer.chem.Soc. 87,5548(1965)
A.J.PARKER, Quart.Rev.(chem.Soc.London) 16,163(1962)
H.L.SCHÄFER,W.SCHAFFERNICHT, Angew.Chem. 72,618(1960)

35) J.A.POPLE,D.L.BEVERIDGE, Approximat Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, 1970

36) P.RUSSEGER,H.LISCHKA,P.SCHUSTER, Theoret.Chim.Acta (Berlin) 24,191(1972)
W.P.KRAEMER,G.H.F.DIERCKSEN, Theoret.Chim.Acta(Berlin) 23,393(1972)

37) S.BASU in P.O.LÖWDIN, Adv.Quant.Chem. 1,Academic Press, 1964
N.MATAGA,T.KUBOTA, Molecular Interactions and Electronic Spectra, M.Dekker, New York, 1970

38) M.BORN, Z.Phys. 1,45(1920)

39) A.G.EVANS, Trans.Faraday Soc. 42,719(1946)

40) G.J.HOIJTINK et al., Recueil Trav.chim.Pays-Bas 75,487(1956)

41) I.JANO, C.R.Acad.Sci.Paris 261,103(1965)

42) R.DAUDEL et al. in: O.SINANOGLU, Modern Quantum Chemistry, Vol.2,165

43) E.HEILBRONNER,H.BOCK, Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd.3, Verlag Chemie, Weinheim, 1970

44) W.E.MORF,W.SIMON, Helv.Chim.Acta 54,794(1971)

45) S.GOLDMAN,R.G.BATES, J.Amer.chem.Soc. 94,1476(1972)

46) R.E.BURTON,J.DALY, Trans.Faraday Soc. 66,1281(1970)

47) A.J.PARKER et al., J.Amer.chem.Soc. 88,1911(1966)

48) A.J.PARKER, Pure Appl.Chem. 25,345(1971)

49) F.LONDON, Trans.Faraday Soc. 33,8(1937)

50) G.BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekularstruktur, Enke Verlag, Stuttgart, 1937

51) W.M.MAZEE,A.van der WIEL, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 84,1044(1965)

52) H.L.SCHÄFER,W.SCHAFFERNICHT, Angew.Chem. 72,618(1960)

53) E.M.ARNETT,J.V.CARTER, J.Amer.chem.Soc. 93,1516(1971)

54) A.SCHWEIG, Z.Naturforschung 22A,724(1967)

55) Landolt-Börnstein, Bd.1,Teil 3, 509

56) S.DÄHNE,K.D.NOLTE, Chem.Comm. 1972,1056

57) N.S.PROSTAKOV, Russ.Chem.Rev. 38,774(1969)

58) W.H.MILLS,W.H.PALMER,M.G.TOMKINSON, J.chem.Soc. (London) 1924,2365
R.C.FUSON,J.J.MILLER, J.Amer.chem.Soc.79,3477(1957)
R.A.ABRAMOVITCH,G.TETZAKIN, Tetrahedron Letters(London) 1963,1511

59) J.N.CHATTERJEA,K.PRASAD, J.Ind.chem.Soc. 37,357(1960)

60) R.OBERKOBUSCH, Chem.Ber. 86,975(1953)
O.KRUBER, Chem.Ber. 82,199(1949)

61) G.E.INGLETT,G.F.SMITH, J.Amer.chem.Soc. 72,842(1950)

62) J.SCHMIDT,K.BAUER, Ber.dtsch.chem.Ges. 38,3757(1905)
Org.Synthesis, Coll.Vol.4,757

63) J.DRUEY,P.SCHMIDT, Helv.Chim.Acta 33,1080(1950)

64) Wir danken der Firma CIBA,Basel für die großzüge
Spende von 4,7-Phenanthrolin-5,6-chinon.

65) G.F.SMITH,F.W.CAGLE, J.Org.Chem. 12,781(1947)

66) E.KOFT,F.H.CASE, J.Org.Chem. 27,865(1962)

67) J.E.DICKESON,L.A.SUMMERS, J.Austr.chem.Soc. 1971,1023

68) R.KUHN,D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 704,9(1967)

69) A.I.KOLTSOV,G.M.KHEIFETS, Russ.Chem.Rev. 41,452(1972)

70) A.TREIBS,N.HÄBERLE, Liebigs Ann.Chem. 739,220(1970)

71) G.BERGSON,A.WEIDLER, Acta chim.Scand. 16,2464(1962)

72) C.B.REESE, J.Amer.chem.Soc. 84,3979(1962)
M.M.ROBISON, J.Amer.chem.Soc. 80,6254(1958)

73) W.TREIBS,J.BERGER, Liebigs Ann.Chem. 652,192(1962)

74) C.WEISS,D.SCHÖNFELD, Tetrahedron(London) 22,2511(1966)

75) W.ENGEWALD,M.MÜHLSTÄDT,C.WEISS, Tetrahedron(London)
27,4171(1971)

76) C.WEISS,W.ENGEWALD,H.MÜLLER, Tetrahedron(London)
22,825(1966)

77) W.TREIBS,J.BEGER, Liebigs Ann.Chem. 652,192(1962)
W.TREIBS et al., Liebigs Ann.Chem. 642,97(1961)

78) H.SPIESECKE,W.G.SCHNEIDER, Tetrahedron Letters(London)
1961,468

79) C.JUTZ,H.AMSCHLER, Chem.Ber. 96,2100(1963)

80) H.AMSCHLER, Dissertation, TH München, 1964

81) R.D.BROWN, Quart.Rev.(chem.Soc.London) 6,63(1952)

82) A.STREITWIESER JR., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley,New York, 1961
L.SALEM, The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, Benjamin, New York, 1966

83) R.KUHN,F.A.NEUGEBAUER, Monatshefte 94,1(1963)

84) W.ENGEWALD,M.MÜHLSTÄDT,C.WEISS, Tetrahedron(London) 27,851(1971)

85) J.SMID, Angew.Chem. 84, 127(1972)
T.HOGEN-ESCH,J.SMID, J.Amer.chem.Soc. 88,307(1966)
M.SWARC, Acc.Chem.Res. 2,87(1969)

86) A.P.DOWNING,W.D.OLLIS,I.O.SUTHERLAND, Chem.Comm. 1967,143

87) A.MANNSCHRECK,U.KOELLE, Tetrahedron Letters(London) 1967,863

88) C.D.RITCHIE,R.E.USCHOLD, J.Amer.chem.Soc. 89,1721, 2752(1967)
K.BOWDEN,R.STEWART, Tetrahedron(London) 21,261(1965)

89) R.E.DESSY,Y.OKUZUMI,A.CHEN, J.Amer.chem.Soc. 84, 2899(1962)

90) A.STREITWIESER JR. et al., J.Amer.chem.Soc. 89, 59,63(1967)
C.D.RITCHIE,R.E.USCHOLD, J.Amer.chem.Soc. 90,2821(1968)
E.C.STEINER,J.M.GILBERT, J.Amer.chem.Soc. 87,382(1965)

91) R.KUHN,D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 690,50(1966)

92) M.R.PETERSON,G.H.WAHL, J.Chem.Educ. 1972,790

93) Aldrichimica Acta, 4(4),55(1971

94) L.POHL, Kontakte(Merck) 1972,17

95) J.K.M.SANDERS,D.H.WILLIAMS, Nature 240,385(1972)

96) R.v.AMMON,R.D.FISCHER, Angew.Chem.84,737(1972)

97) H.J.KELLER,K.E.SCHWARZHANS, Angew.Chem. 82,227(1970)
K.E.SCHWARZHANS, Angew.Chem. 82,975(1970)

98) G.M.WHITESIDE, D.W.LEWIS, J.Amer.chem.Soc. 92, 6979(1970)
H.L.GOERING,J.N.EIKENBERRY,G.S.KOERMER, J.Amer.chem. Soc. 93, 5913(1971)

99) A.SIEGLITZ,H.JASSOY, Ber.dtsch.chem.Ges. 54,2133(1921)

100) J.THIELE,F.HENLE, Liebigs Ann.Chem. 347,290(1906)

101) S.WAWZONEK,E.DUFEK, J.Amer.chem.Soc. 78,3530(1956)

102) R.KUHN,H.FISCHER,F.A.NEUGEBAUER,H.FISCHER, Liebigs Ann.Chem. 654,64(1962)

103) Houben-Weyl, Bd.5/1b,72(1972)

104) E.OCHIAI, J.Org.Chem. 18,534(1953)

105) N.P.BUU-HOI, C.A. 60: 1687 h(1964)

106) R.KUHN,F.A.NEUGEBAUER, Monatshefte 94,1,16(1963)

107) A.STREITWIESER JR. et al., J.Amer.chem.Soc. 89, 59,63(1967)
E.C.STEINER,J.M.GILBERT, J.Amer.chem.Soc. 87,382(1965)
K.BOWDEN,R.STEWART, Tetrahedron(London) 21,261(1965)

108) R.KUHN,D.REWICKI, Liebigs Ann.Chem. 706,250(1967)
Angew.Chem. 79,648(1967)
vgl. C.D.RITCHIE,R.E.USCHOLD, J.Amer.chem.Soc. 89, 2752(1967) 90,2821(1968)
C.H.LANGFORD,R.L.BURWELL, J.Amer.chem.Soc. 82,1503 (1960)

109) H.GOLD, Angew.Chem. 72,956(1960)

110) R.KIRCHLECHNER,C.JUTZ, Angew.Chem. 80,367(1968)

111) D.A.CLEMENS et al., J.Org.Chem. 27,3667(1962)
H.AMSCHLER, Dissertation, TH München, 1964

112) D.F.DE TAR et al., J.Amer.chem.Soc. 72,2183(1950)

113) C.F.KOELSCH, J.Amer.chem.Soc. 54,3384(1932)

114) G.KÖBRICH, Angew.Chem. 74,33(1962)

115) G.KÖBRICH et al., Chem.Ber. 99,689(1966)

116) M.SCHLOSSER, Angew.Chem. 74,291(1962)
D.C.MORRISON, J.Amer.chem.Soc. 72,4820(1950)

117) F.ULLMANN,R.WURSTEMBERGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 38, 4107(1905)

118) H.WIELAND,A.ROSEEV, Liebigs Ann.Chem. 381,229(1911)

119) A.SCHÖNBERG,W.I.AWAD,N.LATIF, J.chem.Soc.(London) 1951,1368

120) G.BAUM,R.BERNHARD,H.SHECHTER, J.Amer.chem.Soc. 89, 5307(1967)

121) M.BRUCH,Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1972

122) A.WANSCHEIDT,B.MOLDAVSKI, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 917(1931)

Diese Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin in Berlin-Dahlem unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.D.Rewicki angefertigt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Unterstützung und Förderung ihrer Durchführung danke ich Herrn Prof. Dr.D.Rewicki.

Lebenslauf

Geburt	30.1.1945 in Berlin
Schulzeit	1951-1957 Besuch der 2.Grundschule in Berlin-Wedding
	1957-1964 Besuch der Lessing-Oberschule in Berlin-Wedding Reifeprüfung April 1964
Studium	1964-1969 Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin. Nebenfächer: Mineralogie,Physik Vordiplom Juli 1966 Mündliche Diplom-Prüfung 1968 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie unter Anleitung von Prof.G.Manecke und Dr.D.Rewicki " Über die Ringöffnung substituierter Benzofurane zu 2-Hydroxyphenylacetylenen" Januar 1970 Anfertigung der vor liegenden Dissertation
	Seit Oktober 1970 Assistententätigkeit am Institut für Organische Chemie Seit Januar 1972 Universitätsrat am Institut für Organische Chemie